

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO - MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

KATARINA BUNTAK

GEOKEMIJSKE I MINERALOŠKE KARAKTERISTIKE JALOVIŠTA NA  
LOKALITETU RUDE KRAJ SAMOBORA I NJEGOV UTJECAJ NA  
OKOLIŠ

Diplomski rad

Zagreb, 2016

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO - MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

KATARINA BUNTAK

GEOKEMIJSKE I MINERALOŠKE KARAKTERISTIKE JALOVIŠTA NA LOKALITETU  
RUDE KRAJ SAMOBORA I NJEGOV UTJECAJ NA OKOLIŠ

Diplomski rad  
predložen Geološkom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta  
Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog stupnja  
Magistra geologije

Zagreb, 2016

Ovaj diplomski rad izrađen je na Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Darka Tibljaša u sklopu diplomskog studija Geologije zaštite okoliša, na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

## **ZAHVALA**

Mentoru prof. dr. sc. Darku Tibljašu zahvaljujem na pomoći oko mineraloških analiza, na raspravama i savjetima vezanima uz temu te zanimljivim ispitima tijekom studija na kojima sam najviše naučila.

Hvala doc. dr. sc. Sabini Strmić Palinkaš na odabiru teme, velikoj pomoći tijekom analiza i izrade rada, ustupljenoj opremi i vremenu, a najviše na profesionalnom nadahnuću.

Dipl. ing. Štefci Kampić zahvaljujem na pomoći oko pripreme uzoraka i na tome što je rad u laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda učinila vrlo ugodnim.

Mr.sc. Martini Šparica Miko sa Zavoda za mineralne sirovine Hrvatskog geološkog instituta zahvaljujem na podacima dobivenim atomskom apsorpcijskom spektroskopijom te vremenu i trudu koje je uložila u analize.

Hvala svim profesorima i kolegama s Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta na pozitivnim iskustvima tijekom studija.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Geološki odsjek

Geokemijske i mineraloške karakteristike jalovišta na lokalitetu Rude kod Samobora

i njegov utjecaj na okoliš

KATARINA BUNTAK

Rad je izrađen: Geološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

**Sažetak:** U radu su određene kemijske i mineraloške karakteristike jalovišta na lokalitetu Rude kraj Samobora. Istraživano jalovište ostatak je rudarske aktivnosti u rudniku željeza, bakra i gipsa te je potencijalni izvor teških metala. U okviru istraživanja napravljen je vertikalni profil tla kroz jalovište. Na pripremljenim uzorcima metodom XRD određen je mineralni sastav ukupnih uzoraka, minerala glina u frakciji  $<2\ \mu\text{m}$ , određen je kapacitet kationske izmjene na ukupnom uzorku te je metodom sekvencijske ekstrakcije određen udio teških metala u različitim komponentama tla. Na osnovu dobivenih rezultata zaključeno je da postoji potencijalna opasnost od mobilnosti teških metala te da se tlo na istraživanim lokacijama može kategorizirati kao onečišćeno.

**Ključne riječi:** geokemija, kemijska sekvencijska ekstrakcijska analiza, atomska apsorpcijska spektroskopija, rendgenska difrakcijska analiza, pH, teški metali, Rude

Rad sadrži: 91 stranicu, 73 slike, 24 tablice, 32 literaturna navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je pohranjen u:** Središnja geološka knjižnica, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

**Mentor:** prof. dr. sc. Darko Tibljaš

**Ocjenjivači:** prof. dr. sc. Darko Tibljaš, prof. dr. sc. Mladen Juračić, prof. dr. sc. Jasenka

Sremac

**Datum diplomskog ispita:** 26. 2. 2016.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Geology

### **Geochemical and mineralogical characteristics of the tailing at the site Rude near Samobor**

KATARINA BUNTAK

Thesis completed in: Department of Geology, Faculty of science, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

**Abstract:** In this study chemical and mineralogical characteristics of the tailings at the site Rude near Samobor were investigated. Investigated tailings represent remains of the mining activities of iron, copper and gypsum. Also, it is a potential source of heavy metals. As a part of the research, a vertical profile through the tailings was made. It was determined the mineral composition of the total samples and clay minerals with XRD method. Additionally, cation exchange capacity (CEC) in total samples was determined and concentration of heavy metals was investigated with the sequential extraction procedure in the various components of the soils. Based on the result, it was concluded that there is a potential risk of heavy metal mobility and that soil on investigated locations can be categorized as polluted.

**Key words:** geochemistry, sequential extraction analysis, atomic absorption spectroscopy, XRD analysis, pH, heavy metals, Rude

Thesis contain: 91 pages, 73 figures, 24 tables, 32 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geological Library, Faculty of Science, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

Supervisors: Darko Tibljaš, PhD

Reviewers: Darko Tibljaš, PhD; Mladen Juračić, PhD; Jasenka Sremac, PhD

Date of the graduation exam: February 26th, 2016

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
1.1. Ciljevi istraživanja.....	2
1.2. Pregled dosadašnjih istraživanja.....	3
1.3. Geografski pregled istraživnog područja.....	4
1.4. Geološka građa Samoborskog gorja.....	5
1.5. Stratigrafija i tektonika Samoborskog gorja.....	6
1.5.1. Paleozoik.....	7
1.5.2. Mezozoik.....	7
1.5.3. Kenozoik.....	9
1.6. Geneza ležišta i mineralizacija.....	10
1.7. Povijest rudnog ležišta Rude i rova Sveti Anton.....	12
1.8. Zagađenje tla i utjecaj jalovišta na okoliš.....	14
2. MATERIJALI I METODE	
2.1. Uzorkovanje i terenska mjerenja.....	17
2.2. Priprema uzoraka za mjerenje pH, vlage i sekvencijsku ekstrakcijsku analizu.....	19
2.2.1. pH.....	19
2.2.2. Vlaga.....	20
2.2.3. Sekvencijska ekstrakcijska analiza.....	21
2.3. Atomska apsorpcijska spektroskopija.....	25
2.4. Rendgenska difrakcijska analiza.....	26
2.5. Kapacitet izmjene kationa.....	30
2.6. Statistička obrada podataka.....	32

3. REZULTATI.....	33
3.1. Rezultati mjerenja pH i vlage.....	33
3.2. Rezultati atomske apsorpcije.....	35
3.2.1. Rezultati atomske apsorpcije po fazama sekvencijske ekstrakcijske analize.....	35
3.2.2. Analiza rezultata ukupno ekstrahiranog sadržaja elemenata.....	41
3.3. Geokemijske karte terena u GIS-u.....	45
3.4. Rezultati rendgenske difrakcijske analize.....	48
3.4.1. Ukupni („whole rock“) uzorak.....	48
3.4.2. Frakcija manja od 2 µm.....	57
3.4.2.1. Neorijentirani preparati.....	57
3.4.2.2. Orijentirani preparati.....	67
3.4.3 Küblerov indeks.....	72
3.5. Rezultati mjerenja kapaciteta izmjene kationa.....	73
3.6. Rezultati statističke obrade podataka.....	74
3.6.1. Korelacijska analiza.....	74
3.6.2. Klaster analiza.....	75
4. RASPRAVA.....	76
5. ZAKLJUČCI.....	87
6. LITERATURA.....	88
7. PRILOZI.....	92



## 1. Uvod

Rudno ležište u Rudama i njegovo jalovište predstavljaju izvor mnogih potencijalno toksičnih metala u tlu jer su ostaci rudnih minerala na jalovištu nestabilni u površinskim uvjetima niskog tlaka i temperature, pa promjene u pH uvjetima u tlu mogu izazvati mobilizaciju metala i zagađenje okolnog tla.

S obzirom da je u prethodnim radovima (Strmić Palinkaš et al., 2013; Kuzmanović, 2011) utvrđena povišena koncentracija teških metala u okolnim vodotocima i njihovim sedimentima, potrebno je analizirati geokemijska i mineraloška svojstva jalovišta u Rudama. Ruda u rudarstvu predstavlja mali dio rudne mase jer velika većina materijala postaje jalovina. Zagađenje oko jalovišta prepoznaje se po povišenom masenom udjelu teških metala u površinskim slojevima tla. Međutim, povišeni maseni udio teških metala ne mora nužno označavati antropogeni utjecaj već može potjecati i iz prirodnih izvora, pa je poznavanje mineraloških i geokemijskih karakteristika elemenata nužno za poznavanje njihovog pojavljivanja u okolišu uključujući mobilnost, načine kretanja i biodostupnost.

## **1.1. Ciljevi istraživanja**

Cilj ovog istraživanja bio je odrediti geokemijske i mineraloške karakteristike jalovišta u Rudama kraj Samobora, ispitati postoji li povezanost između geokemijskog sastava tla, minerala nekadašnjeg rudnog ležišta i utjecaja jalovišta. Analizama dobivenih podataka o masenom udjelu teških metala u tlu, cilj je klasificirati uzorke tla s navedene lokacije s obzirom na propise u Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (Narodne novine, 2013). Također, usporedbom s rezultatima Geokemijskog atlasa Republike Hrvatske (Halamić & Miko, 2009) razmatralo se jesu li teški metali u tlu posljedica utjecaja jalovišta ili se njihove vrijednosti podudaraju s prirodnim koncentracijama potencijalno toksičnih elemenata u tlu.

Na osnovu dobivenih mineraloških i geokemijskih rezultata istraživanja, željela se odrediti i mobilnost metala u tlu, njihova biodostupnost te utjecaj na okolna tla i vode.

## 1.2. Pregled dosadašnjih istraživanja

Geokemijska istraživanja i analitički rezultati primjenjuju se u rješavanju temeljnih geokemijskih problema koji se odnose na podrijetlo mineralnih nalazišta i fosilnih goriva kao i istraživanja koja se odnose na raspodjelu elemenata u različitim geokemijskim sustavima, mehanizme koji ih prenose i njihov utjecaj na okoliš (Baedeker, 1987).

Geologijom rudnog ležišta Rude najviše su se bavili Herak (1956) i Šinkovec (1971), a u novije vrijeme Palinkaš (2010). Herak (1956) se bavio stratigrafijom i tektonikom šireg područja Samoborskog gorju pri čemu je starost rudnika u Rudama smjestio u gornji paleozoik. Kraće izvještaje o geologiji okolice krajem 19. i početkom 20. stoljeća pisali su Stur, Pilar, Gorjanović-Kramberger, Salopek, Tućan i Šuklje (Herak, 1956). Prvi prikaz geneze ležišta iznosi Šinkovec (1971). Uz povijest ležišta i geološku građu užeg područja Ruda objašnjava i postanak rudnih pojava željezne i bakrene rude kao i faze nastanka cjelokupnog ležišta, a tip ležišta određuje kao ekshalacijsko-sedimentni.

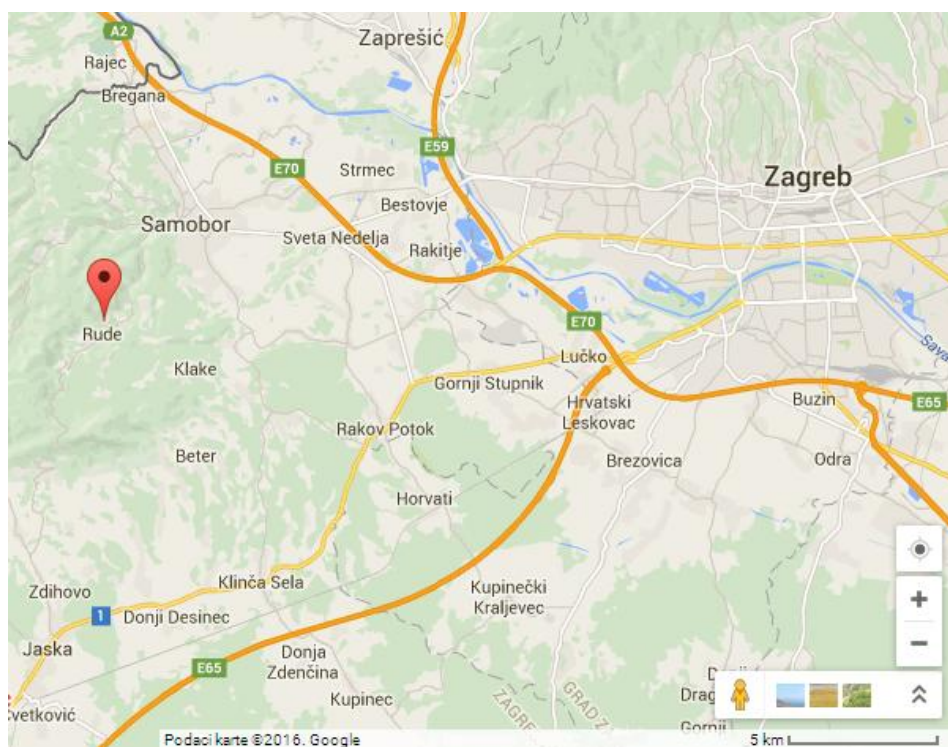
Palinkaš et al. (2010) i Strmić Palinkaš et al. (2013) objašnjavaju mineralizaciju ležišta u skladu s novim spoznajama o izotopnom sastavu stijena i hidrotermi iz kojih su nastale te se bave utjecajem ležišta na okoliš.

Geokemijska analiza tla, vodotočnih sedimenata i sedimenata poplavnih ravnica provedena je i od strane Hrvatskog geološkog instituta prilikom izrade Geokemijskog atlasa Republike Hrvatske (Halamić & Miko, 2009) pri čemu je izmjerena povišena koncentracija teških metala u vodotočnim sedimentima što je objašnjeno nekadašnjom rudarskom aktivnošću na tom području.

### 1.3. Geografski pregled istraživanog područja

Samoborsko gorje nalazi se u sjeverozapadnoj Hrvatskoj, zapadno od Zagreba te južno i jugozapadno od grada Samobora po kojem je dobilo ime (Slika 1.1). Istočni je nastavak Žumberačke gore od koje ga razdvaja dolina potoka Bregane, a od 1999. godine zajedno čine park prirode.

U geografskom smislu, Samoborsko gorje na krajnjem je sjeveroistočnom rubu planinskog lanca Dinarida. Na sjeveru je omeđeno državnom granicom s Republikom Slovenijom, a prema jugu i jugozapadu Pokupljem i Turopoljem. Najvažniji vodeni tokovi su potoci Lipovečka i Rudarska Gradna te Gradna koja protječe kroz Samobor i ulijeva se u Savu.



Slika 1.1: Geografski položaj istraživanog područja (Google, 2016).

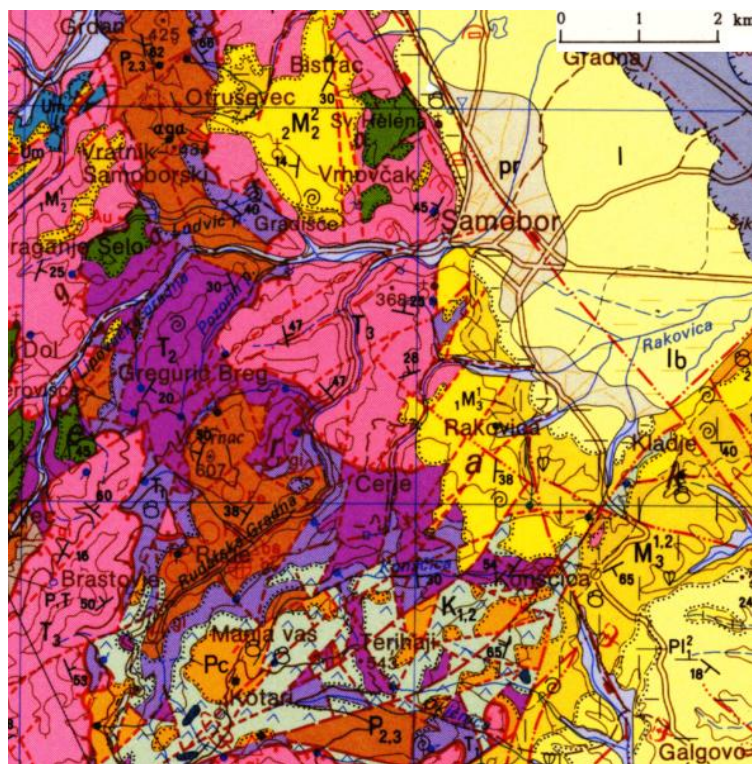
#### 1.4. Geološka građa Samoborskog gorja

Samoborsko gorje smješteno je unutar zapadnog dijela Zagorje-mid-transdanubijske zone u rubnom području s Vanjskim Dinaridima zbog čega ima elemente Unutrašnjih i Vanjskih Dinarida (Palinkaš et al., 2010) te je jugoistočno produženje Savske navlake. Karakteristično je kombiniranje dva sustava strukturnih oblika: jedan u smjeru sjeverozapad-jugoistok (dinarski smjer), a drugi u smjeru sjeveroistok-jugozapad koji je karakterističan za Medvednicu. Stijene Samoborskog gorja čine gornjopaleozojske, mezozojske, paleogenske i neogenske naslage. U gornjopaleozojskim sedimentima prevladavaju crno-sivi glineni škriljavci gornjokarbonske starosti i permski pješčenjaci s proslojcima i lećama konglomerata, gipsa i anhidrita. Matriks pješčenjaka i konglomerata sastoji se od siderita, hematita, kvarca, barita i anhidrita. U krovini sedimentne serije nalaze se evaporitne naslage dolomita, gipsa i anhidrita debljine oko 45 metara, a na njima diskordantno leže permski pješčenjaci i donjotrijaski (verfenski) klastiti (Šinkovec, 1971).

Alohton Samoborskog gorja čine litotipovi mezozojske karbonatne platforme, a autohton se sastoji od dva dijela. Prva je paleozojska jedinica sastavljena od kasno karbonskih tamnih škriljavaca, šejlova i pješčenjaka. Sedimentacijski je bazen oplićavanjem okopnio pri čemu se talože sitno do krupno zrnati pješčenjaci s proslojcima konglomerata, dolomita i evaporita (Herak, 1956). Te naslage diskordantno naliježu na ranotrijasku klastično-karbonatnu jedinicu nakon koje slijede srednje do kasno trijaski karbonatno-laporoviti sedimenti s povremenom pojavom rožnjaka. Drugi dio autohtona je kredni melanž pretežito sastavljen od bazalta i dijabaza sa šejlovima, grauvakama, konglomeratima, radiolaritima i vapnenaca različite mezozojske starosti, a prekriveni su neogenskim sedimentima. Vulkanske stijene kao što su bazaltno-spilitne jastučaste lave mogu biti rezultat trijaskog riftovanja (Palinkaš et al., 2010; Strmić Palinkaš et al., 2013).

## 1.5. Stratigrafija i tektonika Samoborskog gorja

Istraživano područje u Rudama obuhvaćeno je listom Zagreb (Slika 1.2) Osnovne geološke karte mjerila 1:100 000 (Šikić et al, 1978).



LEGENDA KARTIRANIH JEDINICA

a	Aluvij: šljunci, pijesci, gline	P <sub>1</sub>	Brutne konglomerati, pjščeni lapori, gredbeni i bioklastični vapnenici (paleocen)
pr	Proluvij: šljunci, pijesci, gline	M <sub>1</sub>	Brutne konglomerati, vapnenici, lapori, pjščeni lapori (paleogen-miocen)
M <sub>1</sub>	Najviša terasa: šljunci, pijesci, podredeno gline	M <sub>2</sub>	Brutne konglomerati, šljunci, lapori, karbonati, kvarci, vapnenici, razbijci
M <sub>2</sub>	Srednja terasa: šljunci, pijesci	M <sub>3</sub>	Pjščeni lapori, šljunci, vapnenici, razbijci (apt-turon)
M <sub>3</sub>	Najniža terasa: vapnenački konglomerati	K <sub>1,2</sub>	Dijabazi i spiliti
I	Kopneni beskarbonatni les: glinoviti silt	D <sub>1</sub>	Dabro
Ib	Baraki les: siltovne gline	D <sub>2</sub>	Vapnenici, silificirani vapnenici, razbijci
Q	Kvarter općenito (samo na profilu)	D <sub>3</sub>	Vapnenici, vapnenački brutni, silificirani vapnenici, razbijci, podredeno dolomiti
PIQ	Šljunci, pijesci, gline (paleopleistocen)	T <sub>1</sub>	Vapnenici, dolomitični vapnenici (retoliti)
PI <sub>1</sub>	Pijesci, pjščoviti i glinoviti lapori, gline (gornji post)	T <sub>2</sub>	Dolomiti, podredeno vapnenici, dolomitični vapnenici i šljunci
PI <sub>2</sub>	Lapori, laporovite gline, podredeno pijesci, pjščeni lapori i konglomerati (donji post)	T <sub>3</sub>	Dolomiti, podredeno vapnenici, lapori, razbijci, tufi i tufiti
PI <sub>3</sub>	Vapnoviti lapori, podredeno pijesci, pjščeni lapori, šljunci i konglomerati (gornji panon)	T <sub>4</sub>	Pjščeni lapori, siltiti, vapnenici, podredeno dolomiti i vapnoviti lapori
PI <sub>4</sub>	Laporoviti vapnenici, vapnoviti lapori, podredeno pijesci i pjščeni lapori (donji panon)	P <sub>1</sub>	Pjščeni lapori, šljunci, siltiti, gips
PI <sub>5</sub>	Vapnoviti lapori, pijesci, pjščeni lapori, konglomerati i brutni (panon)	P <sub>2</sub>	Brutni konglomerati, konglomerati, pjščeni lapori, šljunci, siltiti, vapnenici, dolomiti, gips
PI <sub>6</sub>	Vapnoviti, glinoviti i kremeniti lapori, laporoviti vapnenici i pjščeni lapori (donji sarmati)	P <sub>3</sub>	Mramorni, mramorni škriljci, kvarc-sericitni i kvarc-kloritni škriljci
PI <sub>7</sub>	Organogeni i bioklastični vapnenici, pjščeni lapori, vapnoviti i glinoviti lapori (gornji turton)	D <sub>1</sub>	Ortometamorfiti: zeleni škriljci, metamorfizirani gabri, dijabazi i doleriti
PI <sub>8</sub>	Vapnoviti lapori i pjščeni lapori, bioklastični vapnenici (donji turton)	D <sub>2</sub>	Parametamorfiti: škriljave grauvake, siltiti, vapnenici, dolomiti, tufi, muskovit-kloritni i kvarc-muskovitni škriljci i dr.
PI <sub>9</sub>	Konglomerati, šljunci, pijesci, gline, ugljen (donji helvet)		

Slika 1.2: Dio lista Zagreb Osnovne geološke karte koji prikazuje područje istraživanja (Šikić et al, 1978).

### **1.5.1. Paleozoik**

U Samoborskom gorju odvijala se uglavnom kontinuirana klastična sedimentacija u gornjem karbonu i dijelu perma, a mogu se razlikovati dva nivoa sedimenata. U prvom bazu sačinjavaju tamni glineni škriljavci uz koje dolaze tamni pješčani tinjčasti škriljavci i sitnozrnati pješčenjaci. U njima su mjestimice razvijeni tamni dolomiti s nejasnim organskim ostacima, zatim siderit, hematit, halkopirit te barit i ankerit. Ta rudna ležišta prate i deblje naslage gipsa. Mjestimice su razvijeni konglomerati. Te naslage odgovaraju gornjem karbonu, a za njihov pješčenjačko-rudni dio Herak (1956) smatra da bi mogle biti i permske starosti.

U drugom, perskom nivou nalaze se svijetli i gusti pješčenjaci sitnijeg i krupnijeg zrna, krupnozrnati kvarcni konglomerati sa komadima iz starije serije. Konglomerati mjestimice imaju hematitno vezivo, a mogu biti obojani i od limonita. U njima je vrlo jako izražena škriljavost. Mjestimice se nalaze i crveni pješčenjaci sa žutim limonitnim pjegama (Herak, 1956). Općenito gledajući, mlađi paleozoik ima u Samoborskom gorju veliku rasprostranjenost i javlja se u tektonskim formama različite veličine. Najveći paleozojski prodor u Samoborskom gorju obuhvaća i područje Ruda.

### **1.5.2. Mezozoik**

#### **1.5.2.1. Trijas**

Naslage mezozoika dominiraju u izgradnji Samoborskog gorja. Dokazane su naslage donjeg, srednjeg i gornjeg trijasa. Donji se trijas u Samoborskom gorju sastoji od pješčanih škriljavaca, uslojenih fosilifernih oolitičnih vapnenaca, gromadastih vapnenaca bez fosila te žućkastih i sivih dolomita (Herak, 1956).

Kontakti sa srednjim trijasom uglavnom su poremećeni, pa je detaljna stratigrafska analiza otežana. Iako, prema Heraku (1956), anizik u Samoborskom gorju nije dokazan, on smatra da je gotovo sigurno da dio tamnih i sivih dolomita pripada aniziku te se oni kontinuirano nastavljaju na donji trijas zbog čega je između njih teško postaviti granicu. Sastavni dio ladinika, koji je sigurno dokazan u Samoborskom gorju, cefalopodni su i sivi vapnenci čiji je sastavni dio i cefalopodna fauna s Gregorić brijega. Drugi facijes ladiničkog kata su vapneničko-laporovite naslage s tamnim uslojenim vapnencima, vapnenačko.laporovitim naslagama, tufovima i rožnjacima. Treći facijes predstavljaju tamni

uslojeni vapnenci u kojima se mjestimice pojavljuju glinoviti ulošci. U okviru ladiničkih naslaga mjestimično dominiraju rožnjaci (Herak, 1956).

Gornjotrijaski sedimenti sastoje se od glinovitih škriljavaca, lapora, laporovitih vapnenaca, vapnenačkih breča te rožnjaka. Gornjotrijasku starost dokazuju ostaci alge *Sphaerocodium Bornemanni Rothpletz* pronađene u dolomitima (Herak, 1956).

#### **1.5.2.2. Jura**

Herak (1956) smatra da jurskih naslaga u Samoborskom gorju nema dok Šikić (1979) piše da su na širem području Samoborskog i Žumberačkog gorja jurske naslage pretežito vapnenačke. Najstarijoj donjoj juri pripadaju sivi, dobro uslojeni dolomiti, dolomitični vapnenci i vapnenci. Mikritni tip vapnenca s rijetkim foraminiferama ukazuje na plitku i zaštićenu sublitoralnu sredinu. U mlađem dijelu gornje jure dolazi do tektonskog razaranja karbonatne platforme i formiranje dubljeg bazenskog prostora zbog čega dolazi do silicifikacije i formiranja proslojaka radiolarijskih rožnjaka. U gornjoj juri javljaju se interstratificirani vapnenački klastiti turbiditnog podrijetla, a krajem gornje jure na cijelom se prostoru talože pelagički sedimenti.

#### **1.5.2.3. Kreda**

Herak (1956) kredu u Samoborskom gorju dijeli u dva dijela. Prvi čine pješčenjaci u kojima se nalazi većina lokaliteta eruptivnih stijena, a drugi dio krede čine rudistni vapnenci, glinoviti lapori, konglomerati s vapnenačkim, pješčenjačkim i rožnjačkim valuticama te breče. Naslage donje krede čine različiti vapnenci: rudistni vapnenci, sivi i crveni glinoviti lapori i brečoliki rožnjaci. U gornjoj kredi najzastupljeniji su pješčenjaci za koje je vezan najveći broj eruptivnih nalazišta. Kredne su naslage isprepletene žicama dijabaza koji su pretrpjeli metamorfozu. Prisutni su i spiliti koji su po kemijskom i mineralnom sastavu slični dijabazima, a razlikuju se po mikrokristalnoj strukturi (Herak, 1956).



### **1.5.3. Kenozoik**

#### **1.5.3.1. Paleogen i neogen**

Paleogen i neogen u Samoborskom gorju izgrađeni su od pješčenjaka, glina, bitumiziranih lapora sa slojevima ugljena i ostacima biljaka, a prisutni su i vapnenački konglomerati te litavac i litotamnijski vapnenac (Herak, 1956).

#### **1.5.3.2. Kvartar**

Kvartarne naslage izgrađene su od ilovine, pijeska, šljunka, sedre i mlađeg aluvijalnog nanosa (Herak, 1956). Ima i kremenih valutica s turmalinom. U ilovini kod samoborske ciglane nađeni su ostaci mamuta koji se čuvaju u samoborskom muzeju.

## 1.6. Geneza ležišta i mineralizacija

Pojave željezne i bakrene rude smještene su u dolini potoka Gradne, u selu Rude kraj Samobora. Prema načinu postanka, sideritna i hematitna rudna tijela sedimentno-ekshalativnog su podrijetla (SEDEX) i nalaze se unutar permskih pješčenjaka i konglomerata, neposredno ispod evaporitnog horizonta (Slika 1.3). Starost ležišta željezne rude određena je starošću sedimenata u kojima se nalazi, što znači da je ležište permske starosti te se smatra da je nastalo u kasnom stadiju razvitka hercinske orogeneze. Glavni rudni minerali koji se pojavljuju u ležištu su siderit, hematit, galenit, sfalerit, halkopirit, pirit, barit i gips (Strmić Palinkaš et al., 2013).

Za vrijeme taloženja viših dijelova paleozojske sedimentne serije, došlo je do postepenog oplicavanja mora i do prodora hidrotermalnih otopina u more. Glavni elementi koji su doneseni tim otopinama u more bili su željezo i silicij, a manjim dijelom i barij. Željezo je taloženo pretežito u formi siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), a s njim su taloženi kvarc i manja količina barita i pirita. Obaranje željeza u formi siderita ukazuje na negativan redoks potencijal sredine sedimentacije. Međutim, udaljavanjem od dovodnih kanala hidrotermalnih otopina redoks potencijal postaje pozitivan jer je u manjim rudnim tijelima koja su udaljena od sideritnog tijela željezo obarano kao hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Šinkovec, 1971). Na osnovi parageneze željezne rude može se zaključiti da su hidrotermalne otopine imale relativno nisku temperaturu i sulfatno-hidrokarbonatni karakter.

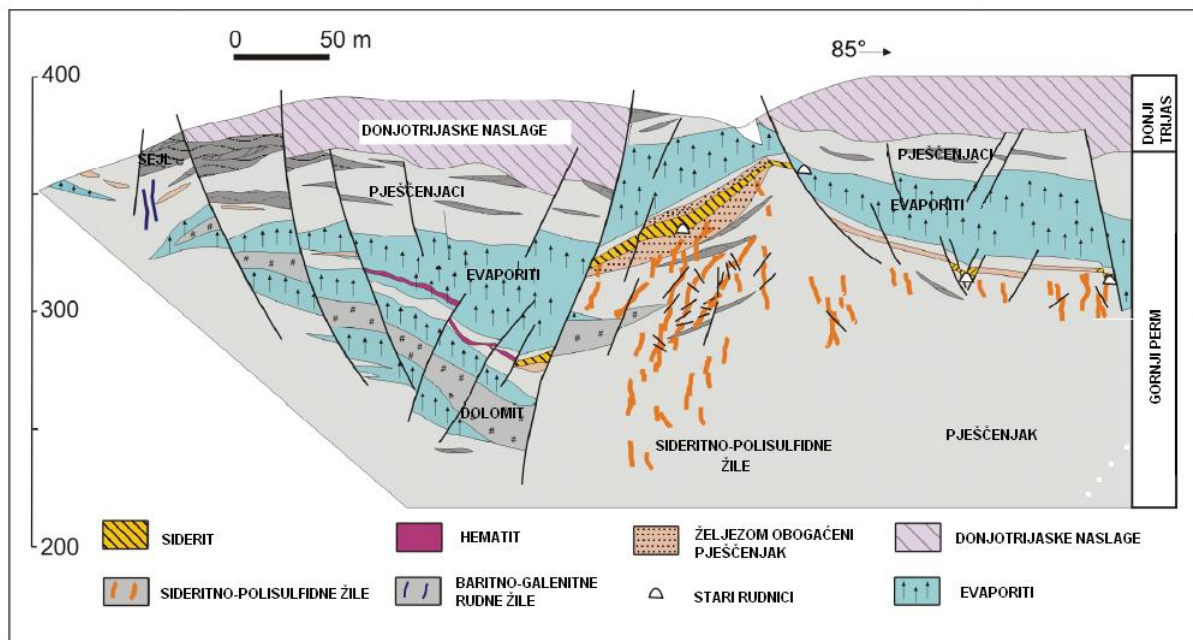
U blizini izvora hidrotermi, u središnjem dijelu ležišta, nalazi se sideritno rudno tijelo ispod kojeg su smještene brojne mezotermalne sideritno-kvarcne žile sa sulfidima. Epitermalne žile s baritom i galenitom smještene su bočno, uz rubove SEDEX mineralizacije. Rudonosni fluid nastao je izmjenom permske morske vode tijekom procesa evaporacije. Morska voda cirkulirala je duž dubokih rasjeda, zagrijavala se, mijenjala pH i reagirala s okolnim stijenama iz kojih je izlučivala metale.

Oplicavanje mora praćeno je slabim tektonskim pritiscima zbog kojih nastaju pukotine pružanja sjever-jug u kojima su hidrotermalnom aktivnošću nastale rudne žice. Hidrotermalna aktivnost odvijala se u tri faze. U prvoj fazi mineralizacije nastala je glavna masa siderita, dio kvarca i pirita. U drugoj fazi temperatura otopina postupno je opadala i nastala je glavnina pirita. U trećoj fazi mineralizacije kristalizirala je većina sulfidnih minerala, dio siderita i kvarca i na kraju barit (Šinkovec, 1971). Matične magmatske stijene hidrotermalnih otopina

nisu poznate, ali parageneza ležišta i prisutnost barita ukazuje na kiseli karakter matičnih magmatskih stijena.

Željezna ruda vezana je za željezovite permske pješčenjake i sitnozrnate konglomerate. Zona s pojavom željezne rude pruža se u pravcu SI-JZ na dužini od oko 1,5 km s obje strane potoka Gradne. Kod većine rudnih pojava hematit je glavni rudni mineral, jedino je u manjem centralnom dijelu siderit glavni rudni mineral. Pojave hematitne rude malih su dimenzija i lećastog oblika. Dužina im je 5 do 30 metara, a debljina 1 do 4 metra. Lateralno prelaze u željezovite pješčenjake s 8 do 30 % željeza. Sideritno rudno tijelo ima znatno veće dimenzije od hematitnih. Dužina mu je 180 metara, a debljina oko 8 metara. Nagib rudnog tijela je 25°-35° prema sjeverozapadu i bočno prelazi u željezovite pješčenjake (Šinkovec, 1971).

Najveća pojava sulfidne rude nalazi se na desnoj strani potoka Gradne, ispod sideritnog tijela. Rudne pojave imaju oblik žica koje presijecaju permske pješčenjake. Debljina većine rudnih žica je 5 do 20 cm, a na nekim mjestima 1 metar ili više. Glavni mineral rudnih žica je siderit, zatim slijedi kvarc, dok su sulfidi i barit rjeđi. Od sulfida najobilniji su pirit i halkopirit, a galenit i sfalerit su rjeđi (Šinkovec, 1971). Po svojim morfološkim i paragenetskim obilježjima, sulfidno-sideritne rudne žice ležišta Rude srodne su rudnim pojavama Petrove i Trgovske gore.



Slika 1.3: Pojednostavljeni presjek kroz rudno ležište Rude (Palinkaš et al., 2010).

## 1.7. Povijest rudnog ležišta Rude i rova Sveti Anton

Ležište u Rudama predstavlja potencijalni izvor olova (galenit), cinka (sfalerit), željeza (siderit, hematit) te sulfata (gips, anhidrit). Ondje se počelo rudariti još u rimsko doba, a ta se djelatnost nastavila i u srednjem i novom vijeku, sve do sredine prošlog stoljeća. Prvi pisani podaci govore da se tu 1210. g. kopala bakarna ruda te da je tada eksploatacija rude povećana. Prvi pouzdani podaci o količini iskopane rude datiraju iz 16. stoljeća kada je vlasnik rudnika bio ljubljanski plemić i trgovac Leonhard Gruber. Poznato je da je 1525. g. bakar iz Ruda koristila zagrebačka kovnica novca. Najveća proizvodnja bakra ostvarena je u 18. stoljeću, kada se bakar masovno koristio za vojne potrebe. Bakarne je rude bilo s vremenom sve manje pa je eksploatacija 1851. g. prestala (Božić, 2012). Procijenjeno je da je u Rudama ukupno proizvedeno između 2200 i 2800 tona bakra (Šinkovec, 1971). Nakon toga je utvrđeno da u rudniku ima i željezne, sideritne rude, pa su radovi nastavljani, ali i prekinuti već nakon deset godina jer je ležište brzo iscrpljeno. Za vrijeme desetogodišnjeg rada otkopano je oko 26 000 tona željezne rude. U to je vrijeme gotova sva ruda izvađena iz rovova Vlašić i Kokel, a manji dio željezne rude izvađen je iz rova Classenbruch gdje je prije drugog svjetskog rata vađen hematit za potrebe željezare Sisak.

Početkom 20. stoljeća utvrđeno je da se postojeći rudnici mogu koristiti i za iskapanje gipsa, pa se taj mineral kopao više od pola stoljeća. Vađenje gipsa obustavljeno je uglavnom zbog toga jer sadrži prevelik postotak anhidrita (oko 15%). Posljednje istražne radove o rezervama ruda vodio je 1952. g. prof. dr. sc. Boris Šinkovec i ustanovio da eksploatacija više nije isplativa, pa su svi rudnici od 1956. g. zatvoreni (Božić, 2012). U okolici Ruda bilo je otvoreno više rudnika. Najdulje roveve imao je rudnik Vlašić (Slika 1.4), duge oko 550 m, zatim rudnik Sveto Trojstvo s 520 m, rudnik Elsa s 480 m i rudnik Kokel s oko 160 m rovova.

Prof. dr. sc. Šinkovec 2002. godine predložio je da se dio zatvorenih rudnika osposobi za turističko razgledavanje te je 2005. godine počelo uređivanje rudnika Sveto Trojstvo i Kokel te njihovo ponovno spajanje čime je postignuta prirodna ventilacija jer se ulazni otvori nalaze na različitim visinama. Uređivanje je trajalo do ljeta 2012. godine kada su otvoreni za javnost, a uređena je i rudarsko-botanička poučna staza s putokazima koja počinje u središtu Ruda.

Druga obavijesna ploča na stazi, s podacima o rudniku Vlašić ili Sveti Anton, nalazi se pokraj ambulante u Rudama, odnosno na mjestu njegovog nekadašnjeg ulaza, na lokaciji na kojoj je uzeta većina uzoraka za ovaj rad. Rov Sveti Anton nalazio se na najnižem horizontu rudnika u Rudama, a s njim su bili povezani svi ostali rovovi. Za vrijeme banovanja bana Franje Vlašića (1823-1840) obnovljen je pod imenom Vlašić, a ulaz u rov smješten je zapadnije u odnosu na stari ulaz u rov. U vrijeme istraživanja ležišta 1950-ih godina rov Vlašić bio je zarušen od 430. metra jer se taj dio nalazi u neotpornim glinovitim pješčenjacima. Iza toga je gips i taj dio hodnika bio je prohodan. Danas je taj nekadašnji glavni izvozni rov bakrene rude zatrpan i nedostupan (Božić, 2012).



Slika 1.4: Rudari 1951. godine ispred ulaza u rudnik Vlašić. Nepoznat autor fotografije (Božić, 2012).

## 1.8. Zagađenje tla i utjecaj jalovišta na okoliš

Tlo je rastresita prirodna tvorevina nastala djelovanjem pedogenetskih faktora tj. trošenjem minerala, nastankom sekundarnih minerala, razgradnjom organske tvari i ostalim specifičnim procesima. Matična stijena izložena je djelovanju egzogenih faktora u zoni trošenja i produkt trošenja koji nastaje čini matični supstrat tla na kojeg djeluju pedogenetski procesi i unutar kojeg se uočavaju horizonti tla. Tlo se sastoji od mineralnih frakcija, organske tvari, vode, zraka i organizama. Minerali glina vrlo su važna komponenta tla koja kontrolira procese vezane za mobilnost i distribuciju teških metala, a čine krajnje produkte kemijskog trošenja stijena. Svi minerali glina su filosilikati koji se po svojstvima razlikuju ovisno o dominantnim kationima ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) u njihovoj strukturi (Šparica, 2004).

Određivanje ukupnog sadržaja teških metala u tlu osnovni je pokazatelj stupnja onečišćenja, ali za dugoročne procjene rizika potrebno je odrediti njihovu biopristupačnost i mobilnost.

U nezagađenim tlima, metali u tragovima uglavnom su vezani za primarne minerale te stvaraju uglavnom nemobilne vrste. U zagađenim tlima metali u tragovima mobilniji su i vezani na druge mineralne faze u tlu (produkte kemijskog trošenja, minerale glina, organsku tvar). U istraživanjima o zaštiti okoliša važne su informacije o mobilnosti metala u tragovima i njihovoj toksičnosti u usporedbi s ukupnim sadržajem elemenata, a one se dobivaju određivanjem različitog načina vezanja elemenata u mineralima (Šparica, 2004).

Jalovinom se nazivaju kruti ili tekući nusprodukti rudarstva i obrade minerala. Ona su nepoželjna i nemaju trenutnu gospodarsku vrijednost. Gotovo u svim fazama rudarskog ciklusa javlja se utjecaj rudarskih aktivnosti na okoliš. Posljedica takvih aktivnosti su zagađenje kiselim rudničkim vodama, teškim metalima, kemijskim reagensima iz proizvodnje, suspendiranim materijalima i procjednim vodama. Prestankom rudarske aktivnosti ne prestaje zagađenje već on može trajati i nekoliko stotina godina nakon zatvaranja rudnika. Na primjer, u napuštenim rudnicima prestaje i crpljenje vode iz rudnika čime se nivo podzemne vode povisuje do svog prvobitnog nivoa zbog čega voda može istjecati iz okna i plaviti riječne doline i rijeke.

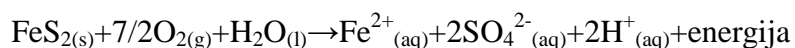
Nekontroliranim odlaganjem otpada iz rudnika, može doći do ispuštanja značajnih količina potencijalno štetnih elemenata, promjene kiselosti tla i pojave radioaktivnosti, ali otpuštanje elemenata iz jalovišta u okoliš ne dovodi nužno do štete po okoliš jer nisu sva jalovišta problematična i ne zahtijevaju sva jalovišta sanaciju i monitoring. Čak i ako je u

jalovištu prisutna visoka koncentracija metala i metaloida, elementi možda neće biti biodostupni. Ako jesu bio dostupni i ako ih preuzmu biljke i životinje, ne moraju nužno dovesti do toksičnosti (Lottermoser, 2010).

Jalovišta mogu imati različit mineraloški i geokemijski sastav. U rudnicima metala količina rudnih minerala ekstrahiranih iz rude je relativno mala, a većina obrađene rude završava kao jalovina čiji se sastav mijenja tijekom vremena zbog kemijskih reakcija nakon odlaganja. Krute jalovine mogu biti primarne rude, sekundarni minerali koji nastaju tijekom trošenja ili kemijski precipitirane tvari nastale tijekom obrade ili taloženja.

Jalovina može imati visok udio sulfida u obliku odbačenog pirita i drugih sulfidnih minerala, a oni mogu biti potencijalni izvor kiselih rudničkih voda jer su sulfidi stabilni samo u reduktivnim uvjetima. Sulfidi kao što su kovelin (CuS), milerit (NiS) i galenit (PbS) manje su reaktivni od pirita zbog veće stabilnosti kristalne strukture. Ako je sulfidna jalovina izložena atmosferskom kisiku ili otopljenom kisiku u vadoznoj zoni, može doći do oksidacije sulfida i stvaranja kiselih rudničkih voda. Stvara se nizak pH porne vode s visokim koncentracijama otopljenih elemenata te se stvaraju sekundarni minerali. U odnosu na površinsku vodu i vodu u vadoznoj zoni, voda u zasićenoj zoni sulfidnog jalovišta obično ima viši pH i niži Eh te niže koncentracije otopljenih sastojaka. Sulfidna jalovina ispod razine podzemne vode ostaje zaštićena od oksidacije.

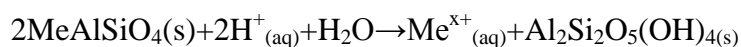
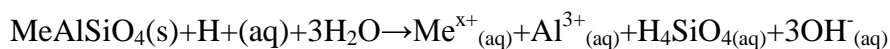
Oksidacija pirita događa se prema reakciji:



Sulfidna jalovina s visokim postotkom željeznih sulfida (pirit, markazit, pirhotin) ili sulfidi koji imaju željezo kao glavni sastojak (halkopirit, željezom bogati sfalerit) proizvode znatno više kiselosti nego jalovina s niskim postotkom željeznih sulfida ili sulfida koji sadrže malo željeza (galenit ili željezom siromašan sfalerit). Oslobođanje  $\text{Fe}^{2+}$  iona važno je jer mogu oksidirati u  $\text{Fe}^{3+}$  ione koji mogu biti hidrolizirani i generirati kiselost. Sulfidni minerali koji ne sadrže željezo u kristalnoj rešetci (kovelin, galenit ili željezom siromašan sfalerit) ne mogu stvoriti značajne količine kiseline jer  $\text{Fe}^{3+}$  kao važan oksidans nije dostupan (Lottermoser, 2010).

Silikatni minerali čine većinu minerala u Zemljinoj kori, a njihovim trošenjem vežu se vodikovi ioni zbog čega silikati djeluju kao puferi. Kemijski sastav većine silikata kao što su

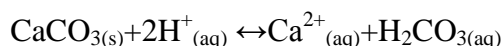
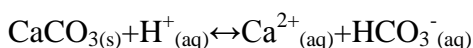
olivini, pirokseni, amfiboli, granati, feldspati, minerali glina i tinjci ograničen je na nekoliko elemenata, pa se dvije vrste trošenja silikata može prikazati sljedećim reakcijama:



(Me = Ca, Na, K, Mg, Mn ili Fe)

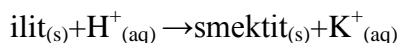
Nusprodukt trošenja feldspata i klorita su  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , silicijeva kiselina ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) i minerali glina kaolinit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), ilit ( $\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20})(\text{OH})_4$ ) ili montmorilonit ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). Minerali glina kao smektit, ilit i kaolinit se troše te se njihovim otapanjem vezuju vodikovi ioni (Lottermoser, 2010).

Karbonatni minerali kao što su kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), ankerit ( $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ ) ili magnezit ( $\text{MgCO}_3$ ) imaju važnu ulogu u neutraliziranju kiselina koje nastaju oksidacijom sulfida. Kalcit neutralizira kiselinu otapanjem i kompleksiranjem s vodikovim ionom formirajući bikarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) i ugljičnu kiselinu ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Ovisno o pH otopine, kiselost se smanjuje ili nastajanjem bikarbonata u slabo kiselom i alkalnom okolišu ili nastajanjem ugljične kiseline u jako kiselim uvjetima.



Otapanje kalcita neutralizira kiselost i povećava pH u vodama. Prisutnost ili odsutnost ugljikovog dioksida snažno utječe na topivost kalcita. Potpunom dekalcefikacijom tla smanjuje se pH tla tj. dolazi do njegovog zakiseljavanja (Šparica, 2004).

Kationi ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) potrebni za neutralizaciju prisutni su uz tinjce, gline i organske tvari i mogu biti zamjenjeni kationima otopljenima tijekom trošenja. Minerali glina također mogu biti podvrgnuti transformaciji tijekom procesa zakiseljavanja pri čemu, na primjer, ilit reagira s vodikom i prelazi u smektitne minerale glina bez kalija.



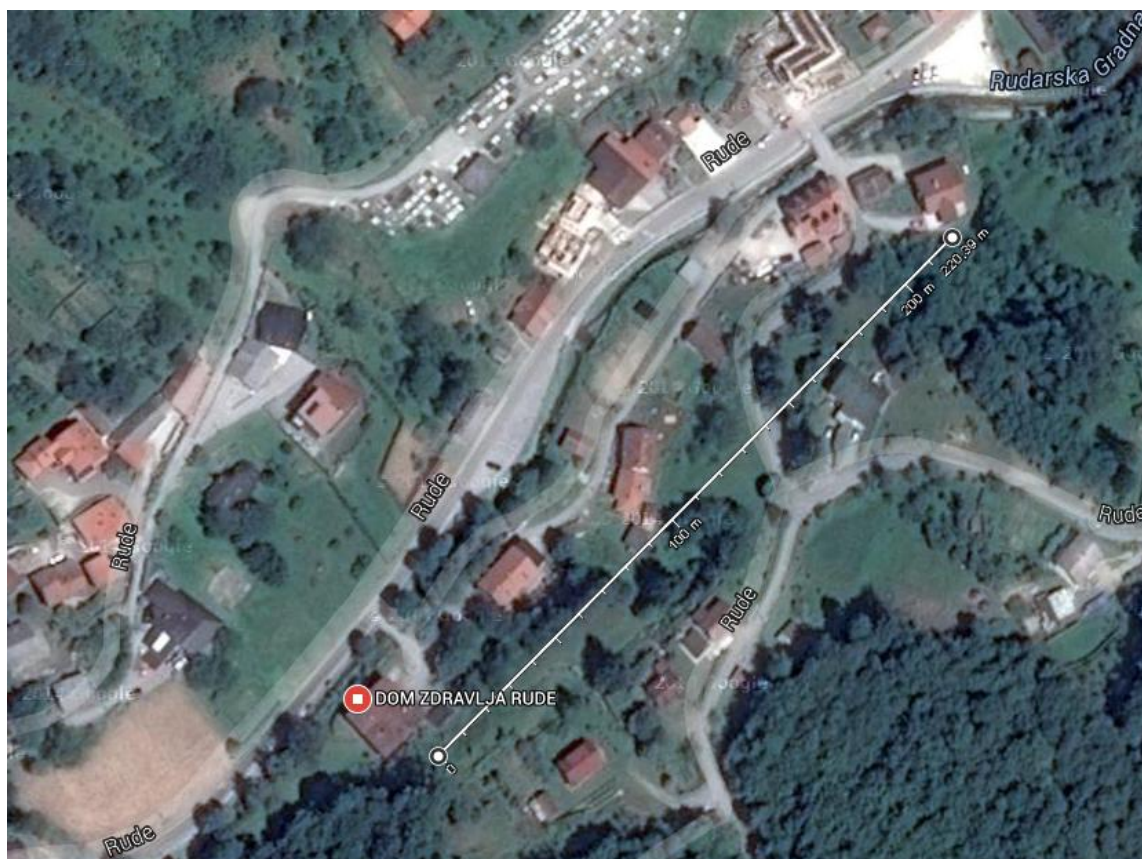
Silikatni minerali rasprostranjeni su u sulfidnim jalovištima što može sugerirati da jalovina bogata silikatima ima značajan puferski kapacitet. Međutim, silikati se ne otapaju nužno u potpunosti te je brzina njihovog trošenja spora u odnosu na proizvodnju kiseline oksidacijom pirita. Silikatne stijene ne puferiraju kiselinu u značajnoj mjeri nego samo dugoročno doprinose svojim puferskim kapacitetom (Lottermoser, 2010).



## 2. Materijali i metode

### 2.1. Uzorkovanje i terenska mjerenja

Uzorci tala prikupljeni su početkom travnja 2015. godine na dvije lokacije, odnosno, na dva jalovišta. Prva lokacija nalazi se neposredno iza Doma zdravlja Rude, na ulazu u nekadašnji rov Vlašić ili Sveti Anton koji je danas zatrpan te je na tom mjestu postavljena informativna ploča. Koordinate lokacije su 45.764623N, 15.671482E (Slika 2.1). Ovdje je prikupljeno 13 uzoraka tla u dva uzdužna profila na prosječnoj dubini od 68 cm (Tablica P1). Za uzorkovanje je korišteno SP svrdlo. Druga lokacija uzorkovanja nalazi se 220 m sjeverozapadno, na koordinatama 45.766015N, 15.673467E. Smatra se da jalovina s ove lokacije potječe iz rovova Sveto Trojstvo i Kokel, odnosno današnjeg rudnika Sveta Barbara. Razlike u boji tla na drugoj lokaciji bile su izrazito vidljive zbog čega su uzeta tri uzorka različitih značajki na prosječnoj dubini od 5 cm. Svi uzorci, s obje lokacije, pohranjeni su u PVC vrećice, a prosječna masa uzetih uzoraka bila je 1 kg.



Slika 2.1: Lokacije mjesta uzorkovanja (Google, 2016).



Slika 2.2: Jalovište Vlašić. Autorica fotografije: S. Strmić-Palinkaš, travanj 2015.



Slika 2.3: Jalovište Sveta Barbara. Autorica fotografija: S. Strmić-Palinkaš, travanj 2015.

## 2.2 Priprema uzoraka za mjerenje pH, vlage i sekvencijsku ekstrakcijsku analizu

Uzorci tla za geokemijske analize sušeni su na zraku (Slika 2.4) i prosijani metodom suhog sijanja na frakcije  $> 2\text{ mm}$ ,  $500\text{ }\mu\text{m} - 2\text{ mm}$ ,  $125-500\text{ }\mu\text{m}$  i  $<125\text{ }\mu\text{m}$ . Prosijanim frakcijama izmjerena je masa.

### 2.2.1 pH

Kiselost tla značajan je indikator pri određivanju primarnih stijena od kojih je tlo nastalo, a u hidrogeološkom smislu pH tla može imati utjecaj na pH podzemnih voda. Nizak pH značajno povećava mobilnost i biodostupnost elemenata te koncentraciju ukupnih otopljenih tvari u rudnim vodama.

Metoda mjerenja pH tla napravljena je po ISO normi HRN ISO 10390:2005. Određivanje kiselosti tla obavlja se u suspenziji tla s vodom, i 1M otopinom kalijevog klorida (KCl). Miješanjem tla s otopinom kalijeva klorida određuju se, ne samo slobodni  $\text{H}^+$  ioni nego i  $\text{H}^+$  ioni vezani u adsorpcijski kompleks u tlu pri čemu dolazi do njihovog istiskivanja  $\text{K}^+$  ionima. U suspenziji tla s vodom određuje se aktualna ili trenutna kiselost, a u suspenziji tla s otopinom kalijeva klorida određuje se supstitucijska ili izmjenjiva kiselost koju, pored  $\text{H}^+$  iona, čine i ioni slabih lužina (Al, Fe) koji se s površina koloidnih čestica zamjenjuju  $\text{K}^+$  ionom iz otopine kalijeva klorida. Odnos tla i vode, odnosno kalijeva klorida mora biti 1 : 2,5. Od svakog uzorka tla u kivete je odvagano dva puta po 10 g tla frakcije 125-500  $\mu\text{m}$ . U prvu kivetu doda se 25 ml destilirane vode, a u drugu 25 ml 1M KCl pripremljene otapanjem 74,55 g KCl u 1l destilirane vode. Uzorci su promiješani i ostavljeni jedan sat na tresilici pri 300 rpm te centrifugirani (Tehtnica-CENTRIC 32 2A) deset minuta na 2500 rpm radi taloženja (Slika 2.5). pH vrijednost uzoraka izmjerena je uranjanjem staklene elektrode pH-metra u suspenziju tla. Prema rezultatu analize pH reakcije, tlo se svrstava u odgovarajuću klasu. Podjela može biti prema trenutnoj ili supstitucijskoj kiselosti tla, ali češće se radi prema supstitucijskoj kiselosti tla pošto je ona stabilnija i obuhvaća i tekuću i krutu fazu tla. Prema Scheffer i Schachtschabel (1982), tlo se prema pH reakciji u 1M KCl dijeli na:



Tablica 2.1: Podjela tala prema kiselosti (Scheffer & Schachtschabel, 1982).

pH reakcija tla	pH (1M KCl)
Izrazito kiselo tlo	<4,0
Jako kiselo tlo	4,0-4,9
Umjereno kiselo tlo	5,0-5,9
Slabo kiselo tlo	6,0-6,9
Neutralno tlo	7,0
Slabo alkalno tlo	7,1-8,0
Umjereno alkalno tlo	8,1-9,0
Jako alkalno tlo	9,1-10,0
Izrazito alkalno tlo	>10,0

### 2.2.2 Vlaga

Vlaga u tlu jedan je od najznačajnijih faktora za formiranje tla i rast biljke. Voda se u tlu nalazi u porama i prostorima između čestica tla. Razlikuje se adsorpcijska voda ili higroskopna voda koja uz pomoć molekularnih sila formira tanak film oko čestica tla i biljke tu vodu nisu u mogućnosti koristiti te intersticijska voda koju biljke mogu koristiti (Završki, 1998).

Porculanski lončići u koje se stavljao uzorak žareni su na plameniku i hlađeni u eksikatoru 45 minuta. Izmjerena je masa praznog lončića te je u njih dodano 1,5 g uzorka tla osušenog na zraku. Uzorci i lončići sušeni su na 105°C u sušioniku 4 sata i zatim ohlađeni u eksikatoru 45 minuta. Određena je masa osušenog uzorka i izračunat je udio vlage u uzorcima prema formuli

$$W_{H_2O} = (m_1 - m_2) / (m_1 - m_0) * 100$$

pri čemu  $W_{H_2O}$  označava maseni udio vlage u tlu u postocima,  $m_0$  je masa praznog lončića,  $m_1$  je masa uzorka i lončića,  $m_2$  je masa osušenog uzorka i lončića. Mase  $m_0$ ,  $m_1$  i  $m_2$  određene su s preciznošću  $\pm 1$  mg.

### 2.2.3. Sekvencijska ekstrakcijska analiza

Ukupni udio teških metala u sedimentu osnovni je pokazatelj stupnja onečišćenja. Međutim, ukupna koncentracija kao kriterij procjene onečišćenja sedimenta podrazumijeva da svi oblici nekog metala imaju jednak utjecaj na okoliš zbog čega može doći do pogrešnih pretpostavki vezanih uz njihovo ponašanje u okolišu (Tessier, 1979). Potrebno je poznavati fizičke i kemijske oblike elemenata i odrediti stupanj mobilnosti i biodostupnosti da bi se dugoročno procijenili učinci onečišćenja i rizik na okoliš. Da bi se dobio odgovor o stupnju ljudskog utjecaja na kemizam sedimenta i tla, razvijene su metode kemijske analize koje omogućuju razdvajanje kemijskih elemenata vezanih različitim čvrstoćama kemijskih veza u raznim tipovima uzorkovanih medija.

Sekvencijska ekstrakcijska analiza upotrebljava se za određivanje udjela metala u različitim frakcijama uzorka te za povećanje rezolucije geokemijskih podataka i razlikovanje litoloških od ekoloških efekata. Osnovna pretpostavka sekvencijske ekstrakcije je da reagensi koji se upotrebljavaju selektivno otapaju samo jednu fazu bez otapanja druge. Kemijski reagens ili smjesa reagensa primjenjuje se u seriji što omogućuje selektivno otapanje određenog mineraloškog sastojka koji je potencijalan nositelj elemenata u tragovima u uzorku. Uobičajeno je da se najčešće otopi najnestabilnija, izmjenjiva frakcija, zatim reducirana, oksidirana te na kraju rezidualna frakcija (Šparica, 2004).

U postupku se primjenjuju ekstrakcijska sredstva rastuće ekstrakcijske moći pri čemu metali sa sedimentom ili tlom formiraju veze različite jačine. Te veze se raskidaju dodavanjem jačeg reagensa čime se dobivaju informacije o oblicima pojavljivanja metala u sedimentu ili tlu, njihovoj biološkoj i fizičko-kemijskoj dostupnosti i mobilnosti (Tessier, 1979).

Varijabilnost istraživanja u počecima primjene ove metode dovela je do nužnosti formiranja standardizirane procedure sekvencijske ekstrakcije. U radu su korištene dvije metode – European Community Bureau of Reference (BCR) (Rauret et al, 2001) i sekvencijska ekstrakcijska analiza za određivanje metala u tragovima prema Tessieru (1979). Uzorci su ekstrahirani u pet frakcija: (I) izmjenjiva, (II) frakcija vezana za karbonate, (III) frakcija vezana za željezne i manganske okside, (IV) frakcija vezana za organsku tvar i (V) rezidualna frakcija. Za ekstrakciju prve četiri frakcije korištena je metoda po Tessieru (1979), a za petu je korištena BCR metoda otapanja u zlatotopki.

Nakon sušenja uzoraka na 105°C i određivanja vlage, odvagano je po 1 g svakog od šesnaest uzoraka i uzorci su stavljeni u plastične kivete od 50 ml. Prije toga, sve su kivete koje se upotrebljavaju u analizi oprane s 14%-tnom dušičnom kiselinom da bi se izbjegla moguća kontaminacija metalima u tragovima. Za određivanje prve, izmjenjive frakcije, u svaki je uzorak otpipetirano 8 ml natrijevog acetata (1M NaOAc, pH 8,2) koji je pripremljen otapanjem 34,02 g NaOAc u deioniziranoj vodi da bi se dobilo 250 ml otopine koja je podešena na pH 8,2 s octenom kiselinom (CH<sub>3</sub>COOH/HOAc). Uzorci su ostavljeni jedan sat na tresilici. Ekstrakt je od krutog taloga odvojen centrifugiranjem 20 minuta na 3000 okretaja u minuti. Supernatant je dekantiran u kivete od 15 ml i pohranjen na 4 °C (Slika 2.6). Talog je ispiran s 8 ml deionizirane vode po uzorku i ponovno centrifugiran te je voda dekantirana.

Za određivanje frakcije vezane za karbonate, talogu iz prvog koraka dodano je 8 ml natrijevog acetata (1M NaOAc) podešenog na pH 5,0 s octenom kiselinom i uzorci su ostavljeni 16 sati na tresilici. Supernatant je dekantiran u kivete od 15 ml i pohranjen na 4°C. Talog je ispran s 8 ml deionizirane vode i ponovno centrifugiran, a voda je dekantirana.

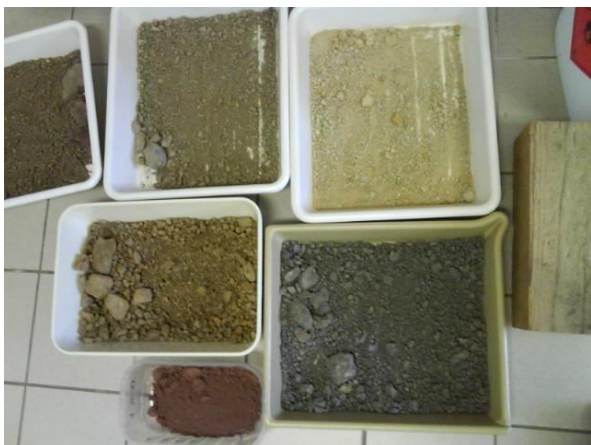
Kod određivanja željeznih i manganskih oksida, talog je ekstrahiran s 20 ml amonijhidroksil klorida (0,04M NH<sub>2</sub>OH-HCl) u 25%-tnoj octenoj kiselini. Otopina je pripremljena otapanjem 1,39 g amonijhidroksil klorida u 25%-tnoj octenoj kiselini da bi se dobilo pola litre otopine. Kivete s otopinom i talogom promiješane su i zagrijavane 6 sati na 96+/-3°C uz povremeno miješanje. Nakon toga je ekstrakt centrifugiranjem odvojen, dekantiran u kivete od 20 ml i pohranjen na 4°C (Slika 2.7). Talog je ispran s 8 ml deionizirane vode i dekantiran.

Talogu iz prethodne ekstrakcije dodano je 3 ml dušične kiseline (0,02M HNO<sub>3</sub>) i 5 ml 30%-tnog vodikovog peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH2) namještenog na pH 2,0 s dušičnom kiselinom (Slika 2.8). Mješavina je zagrijavana na 85 +/-2°C dva sata uz povremeno miješanje. Dodan je drugi alikvot od 3 ml 30%-tnog vodikovog peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH2) te su uzorci ponovno zagrijavani tri sata na 85 +/-2°C. Nakon hlađenja dodano je po 5 ml amonijevog acetata (3,2M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> / NH<sub>4</sub>OAc) u 20%-tnu otopinu dušične kiseline. Uzorci su razrijeđeni na 20 ml i stavljeni u tresilicu 30 minuta. Amonijev acetat dodan je da bi se izbjegla adsorpcija ekstrahiranih metala u oksidirani sediment. Ekstrakt je odvojen centrifugiranjem, stavljen u kivete od 20 ml i pohranjen na 4°C. Talog je, kao i nakon svakog koraka, ispran s 8 ml deionizirane vode koja je kasnije dekantirana.

Peti korak sekvencijske ekstrakcijske analize metala napravljen je prema BCR metodi prema kojoj se ostatku taloga dodaje zlatotopka. Točnije, talogu iz prethodnog koraka dodano je 7 ml 12mol/l HCl i 2,3 ml 15,8 mol/l dušične kiseline ( $\text{HNO}_3$ ). Obje otopine talogu se dodaju polako, gotovo kap po kap. Kivete s uzorcima ostavljene su na tresilici u digestoru 16 sati na sobnoj temperaturi, a zatim centrifugirane, a ekstrakt je dekantiran u odmjerne tikvice od 50 ml (Slika 2.9). Talog je tri puta ispran u porcijama po 10 ml dušične kiseline (0,5 mol/l  $\text{HNO}_3$ ) koja je pripremljena razrjeđivanjem 34,36 ml dušične kiseline s deioniziranom vodom do volumena od jedne litre. Kivete su nakon svakog ispiranja stavljene u centrifugu i supernatan je dekantiran u odmjerne tikvice koje su naposljetku napunjene s 0,5 mol/l  $\text{HNO}_3$  do oznake. Nakon miješanja, otopine su premještene u plastične kivete od 50 ml. Ovako pripremljeni ekstrakti spremni su za određivanje elemenata u tragovima, a talog je osušen radi daljnjih analiza. Tijekom svakog koraka u analizi napravljena je i slijepa proba.

Tablica 2.2: Sažetak sekvencijskog ekstrakcijskog postupka po Tessieru (1979) (1. do 4. korak) i BCR metodi (5. korak).

Korak	Frakcija	Kemijski reagensi i postupci
1.	Zamjenjivi kationi	1 g uzorka ekstrahirati pri sobnoj temperaturi s 8 ml 1M otopine NaOAc (pH 8,2) jedan sat uz stalno potresanje.
2.	Karbonatna	Talogu nakon 1. koraka dodati 8 ml 1M otopine NaOAc (pH 5/ $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) uz potresanje 16 sati na sobnoj temperaturi.
3.	Manganovi i željezovi oksidi i hidroksidi	Talogu nakon 2. koraka dodati 20 ml 0,04M otopine $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ u 25% otopini $\text{CH}_3\text{COOH}$ pri $96^\circ\text{C}$ u trajanju od 6 h.
4.	Organska	Talogu nakon 3. koraka dodati 3 ml 0,02M $\text{HNO}_3$ i 5 ml 30 % $\text{H}_2\text{O}_2$ (pH 2,0) i zagrijavati 2h pri $85^\circ\text{C}$ . Dodati 3 ml $\text{H}_2\text{O}_2$ (pH 2,0) i zagrijavati 3 h pri $85^\circ\text{C}$ . Dodati 5 ml 3,2M $\text{NH}_4\text{OAc}$ u 20% $\text{HNO}_3$ , razrijediti na 20 ml i potresati 30 min.
5.	Rezidualna	Talogu nakon 4. koraka dodati 7ml 12M HCl i 2,3ml 15,8M $\text{HNO}_3$ i potresati 16 sati na sobnoj temperaturi. Dekantirati ekstrakt, a talog isprati s 10 ml 0,5M $\text{HNO}_3$ , dekantirati i nadopuniti s 0,5M $\text{HNO}_3$ do 50 ml.



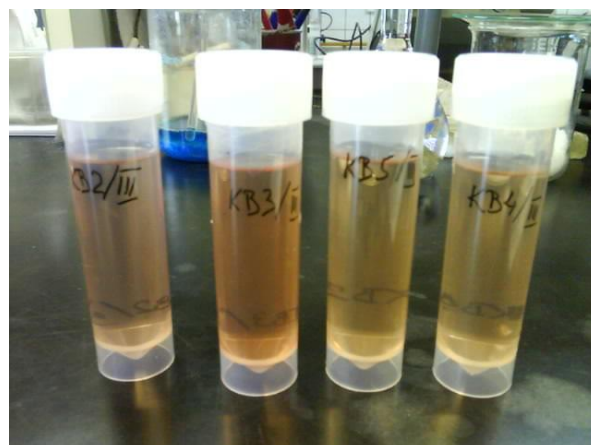
Slika 2.4. Sušenje uzoraka.



Slika 2.5. Cenrifuga Tehnica-CENTRIC 32 2A, MPZ.



Slika 2.6: Ekstrakt prvog koraka sekvencijske ekstrakcijske analize



Slika 2.7: Ekstrakt trećeg koraka sekvencijske ekstrakcijske analize.



Slika 2.8: Stolni laboratorijski pH metar BT-675.



Slika 2.9: Ekstrakt petog koraka sekvencijske ekstrakcijske analize.



### **2.3. Atomska apsorpcijska spektroskopija**

Koncentracija metala u ekstrahiranim fazama sekvencijske ekstrakcije mjerena je metodom atomske apsorpcijske spektroskopije. To je kvantitativna analitička metoda koja je osobito primjenjiva za analizu metala i nekih nemetala. Atomske spektroskopije koje se koriste u analizi metala i metaloida temelje se na tri procesa: atomskoj apsorpciji, atomskoj emisiji i atomskoj fluorescenciji. Kod apsorpcijskog spektra fotoni različitih frekvencija prolaze kroz plin te atomi plina apsorbiraju karakteristične frekvencije na određenoj vrsti atoma. Analizirani metal potrebno je prevesti u atomizirani oblik, a to se postiže kroz tri koraka: desolvacijom (isparavanjem otapala), vaporizacijom (pretvaranjem uzorka u plin) i volatilizacijom (pretvaranje uzorka u slobodne atome). Izvor svjetla je lampa čija je katoda napravljena od elementa za koji pretpostavljamo da postoji u uzorku, pa tip lampe ovisi o analiziranom uzorku. Atomi metala emitiraju svjetlost točno određenog spektra nakon pobuđivanja visokim naponom u katodi. Uzorak se atomizira u plamenu kroz koji prolazi svjetlost na putu prema detektoru, pri čemu je količina energije koja ulazi u plamen poznata, a ona koja izlazi bilježi se detektorom nakon čega se izračunava broj elektronskih prijelaza kroz analizirani uzorak, odnosno, koncentracija analiziranog metala.

U ovom istraživanju upotrebljavan je atomski apsorpcijski spektrometar AAnalyst700 (Perkin Elmer) iz Hrvatskog geološkog instituta. U ekstraktima je određena koncentracija Pb, Ni, Mn, Cu, Fe, Cr i Zn.

## 2.4. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcija je nedestruktivna analitička metoda za određivanje mineralnog sastava, kristalografske strukture i fizičkih osobina materijala. Tehnika se bazira na promatranju intenziteta rendgenskih zraka. Ovisno o stanju analiziranog materijala, provode se metoda monokristala ili metoda praha. Tvari s uređenom kristalnom strukturom funkcioniraju kao optička rešetka za rendgensko zračenje. Kod rendgenske difrakcije zrake koje padaju na kristal rasipaju se u interakciji s elektronskim omotačem atoma i međusobno interferiraju. Ako je razlika u fazama među zrakama cijeli broj, izlazno zračenje je pojačano, a to se događa samo u određenim smjerovima. Kvalitativna rendgenska analiza zasniva se na Braggovom zakonu pojave maksimuma na difraktogramu. Braggova jednadžba glasi:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

pri čemu je  $\theta$  difrakcijski kut,  $\lambda$  valna duljina upadnog rendgenskog zračenja,  $d$  međumrežni razmak ravnina i  $n$  razlika u hodu među valovima koja je cijeli broj.

Očitava se kut pod kojim dolazi do difrakcije i intenzitet difraktiranog zračenja. S obzirom da je valna duljina rendgenskog zračenja poznata, moguće je izračunati međumrežne razmake pomoću kojih se određuje vrsta minerala. Intenziteti difrakcijskih maksimuma proporcionalni su količini pojedinih minerala u uzorku i koriste se u kvantitativnoj analizi. Minerali glina zbog svoje strukture najveće razlike pokazuju u smjeru kristalografske osi  $c$ , pa su kod analiziranja najvažniji 001 difrakcijski maksimumi.

Minerali glina analizirani su na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta na rendgenskom difraktometru Philips PW3040/60 X'Pert Pro (Slika 2.10). Kao izvor zračenja korištena je bakrena cijev pod naponom od 40kV, a jakost struje bila je 40mA. Korišteno je  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  zračenje valne duljine 1,54060 Å.



Slika 2.10: Rendgenski difraktometar Philips PW3040/60 X'Pert Pro  
(Izvor: [http://www.pmf.unizg.hr/geol/o\\_nama/mineralosko-petrografski\\_zavod/oprema/rendgenski\\_laboratorij](http://www.pmf.unizg.hr/geol/o_nama/mineralosko-petrografski_zavod/oprema/rendgenski_laboratorij))

Difraktograme minerala glina teško je razlikovati jer se difrakcijski maksimumi često nalaze na sličnim ili istim pozicijama. Iz tog se razloga uzorci podvrgavaju različitim postupcima koje omogućavaju razlikovanje pojedinih minerala. Glavni postupak mineralne identifikacije minerala glina je analiza nasumično orijentiranog ukupnog uzorka različitih frakcija te orijentiranih agregata frakcije gline (Starkey et al., 1984). Prije separacije glinovite komponente, snimljena je frakcija  $<125\mu\text{m}$  uzorka KB 7, KB 8a, KB 8b, KB 14a, KB 14b i KB 14c rendgenskom difrakcijom na praškastom uzorku. Uzorci su homogenizirani u ahatnom tarioniku i stavljeni u aluminijski nosač (Slika 2.11). Kod ove metode rendgenske analize važna je nasumična orijentacija čestica te se kod punjenja nosača ne treba koristiti preveliki pritisak da ne bi došlo do neželjene preferirane orijentacije čestica. Neorijentirani uzorak snimljen je u rasponu od  $4$  do  $65^\circ 2\theta$ . Neorijentirani preparati koriste se da bi se dobile osnovne informacije o uzorku; koji su minerali prisutni i koliko ima minerala glina te se na temelju toga odlučuje kakva će biti priprema uzorka i daljnji postupci. Oni ne služe za interpretaciju minerala glina jer su njihovi difrakcijski maksimumi slabi i prekriveni maksimumima drugih minerala. Snimljeni su i neorijentirani preparati frakcije  $<2\mu\text{m}$  kako bi se utvrdilo koji minerali osim minerala glina dolaze u sitnoj, a koji ostaju u krupnijim frakcijama. Uzorci su snimljeni u rasponu od  $4$  do  $65^\circ 2\theta$ .

Nakon toga pripremljeni su orijentirani preparati frakcije tla  $<2\mu\text{m}$ . Kod orijentiranih preparata bazalni refleksi koji su karakteristični za pojedine grupe bit će pojačani zbog preferirane orijentacije. Za izradu orijentiranog preparata uzorak je potrebno razmutiti u destiliranoj vodi, natočiti u kivete do oznake 10 cm te staviti u centrifugu na 1300 okretaja u

minuti. Vrijeme centrifugiranja je 2 min. Zatim se špricom odvoje gornja 4 cm suspenzije iz kivete te se ta suspenzija kapaljkom nanosi na prethodno nabrušeno stakalce, po potrebi u više slojeva te se uzorci suše 24 sata. Stakalce je potrebno nabrusiti radi boljeg prijanjanja. Na ovaj je način iz uzorka izdvojena frakcija  $<2\ \mu\text{m}$  koja se nakon centrifugiranja nije nataložila na dno kivete zbog pravila sedimentacije prema Stokesovom zakonu. Snimkom takvog uzorka dobije se preferirana orijentacija tj. pojačani bazalni refleksi prema kojima se mogu razlikovati minerali glina kojih u frakciji te veličine ima najviše. Orijentirani preparati snimljeni su u rasponu od  $4$  do  $63^\circ 2\theta$ .

Za daljnje razlikovanje minerala glina radio se postupak koji su opisali Starkey et al. (1984). Preparati su stavljeni u eksikator u kojem je bio etilen-glikol i ostavljeni tako 24 sata te nakon toga snimljeni. Ako u uzorcima ima smektita, na rendgenogramu će se pojaviti vrlo jaki 001 difrakcijski maksimum na  $5,2^\circ 2\theta$  ( $16,9\ \text{\AA}$ ) koji inače na uzorku koji je sušen na zraku iznosi  $6^\circ 2\theta$  ( $15\ \text{\AA}$ ) jer smektit bubri s etilen glikolom. Ako u uzorku nema smektita, neće doći do nikakvog pomaka difrakcijskih maksimumima.

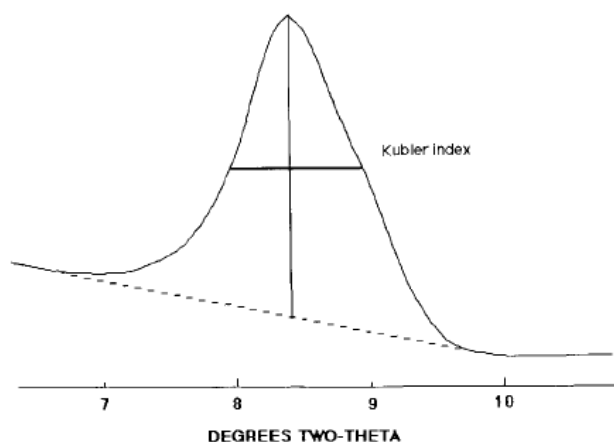
Da bi se utvrdilo postojanje kaolinita, klorita i vermikulita i njihovo razlikovanje, uzorci su žareni na  $400^\circ\text{C}$  i  $550^\circ\text{C}$  po sat vremena te nakon svakog žarenja snimljeni. Vermikulit i klorit imaju snažan difrakcijski maksimum na  $14\ \text{\AA}$ , ali zagrijavanjem na  $400^\circ\text{C}$  će se taj difrakcijski maksimum kod vermikulita pomaknuti na  $10\ \text{\AA}$ . Da bi se utvrdilo razlikovanje klorita i kaolinita, uzorak se žari na  $550^\circ\text{C}$ . Na toj se temperaturi razara kaolinit, ali ne i klorit. Uzorci su nakon tretiranja s etilen-glikolom te žarenja na  $400^\circ\text{C}$  i  $550^\circ\text{C}$  snimljeni u rasponu od  $4$ - $20^\circ 2\theta$ .



Slika 2.11: Uzorci pripremljeni za rendgensku difrakciju na prahu.

### 2.4.1 Küblerov indeks

Küblerov indeks (kristalinitet ilita ili IC) način je procjene utjecaja dijageneze i stupnja metamorfizma pelitnih stijena. Pod pojmom Küblerov indeks podrazumijeva se širina prvog maksimuma ilita (001) na polovici njegove visine (FWHM – full width at half maximum) izražena u stupnjevima  $2\theta$  (Slika 2.12, Eberl & Velde, 1989). Na temelju te širine može se zaključivati o dijagenetskim i niskometamornim promjenama pelitnih stijena jer s porastom temperature čestice ilita postaju veće što dovodi do porasta oštrote njegovih difrakcijskih maksimuma. Ilići epizone imaju  $IC < 0,25^\circ 2\theta$ , iliti anhizone ( $200^\circ\text{C}$ - $300^\circ\text{C}$ ) imaju  $IC$  0,25- $0,42^\circ 2\theta$ , a iliti zahvaćeni samo dijagenezom imaju širinu linija  $> 0,42^\circ 2\theta$  (Mileusnić, 2007).



Slika 2.12: Küblerov indeks – difrakcijski maksimum ilita na  $10 \text{ \AA}$  i širina (FWHM) na polovici visine pika (Eberl & Velde, 1989).

Küblerov indeks mjeri se na zraku sušenim orijentiranim preparatima frakcije  $< 2 \mu\text{m}$ . Očitavanje širine difrakcijskog maksimuma rađeno je ručno na papiru s isprintanim rendgenogramima. Uređaj nije bio standardiziran prema preporukama za snimanje kristaliniteta ilita, pa se podaci moraju uzeti kao okvirni i nisu usporedivi s drugim standardiziranim podacima. Osim o eksperimentalnim faktorima, Küblerov indeks ovisi o geološkim faktorima, odnosno o temperaturi i tlaku, kemijskim i litološkim karakteristikama ilita i trošnosti uzorka.

## 2.5. Kapacitet izmjene kationa

Kapaciteta izmjene kationa – KIK (eng. cation exchange capacity, CEC) mjera je sposobnosti tla da zadrži katione elektrostatskim silama. Najčešći kationi su  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  pri čemu je potrebno napomenuti da aluminijski kation nije prisutan kad je pH tla veći od 5 jer dolazi do njegovog taloženja u obliku hidroksida. Kapacitet izmjene kationa je važan jer pokazuje sposobnost tla da biljke snabdijeva s tri važna nutrijenta: kalcijem, magnezijem i kalijem.

Negativni naboji na česticama gline nastaju uslijed izomorfne supstitucije (zamjene jednog atoma drugim slične veličine u kristalnoj rešetci pri čemu ne dolazi do promjene kristalne strukture minerala). Površinski naboji neutralizirani su česticama suprotnih naboja koje su vezane za njega. Taj proces kojem se ioni vezani za koloidne čestice tla zamjenjuju drugim ionima iz otopine naziva izmjena iona.

Kapacitet izmjene kationa je mjera svih kationa koji su adsorbirani na površini tla ili sedimentne čestice. Također se definira kao kapacitet tla da adsorbira i izmjenjuje katione. Mjeri se preko količine amonijaka:

$$\text{KIK} = n(\text{NH}_4^+) \text{ mmol/100g tla}$$

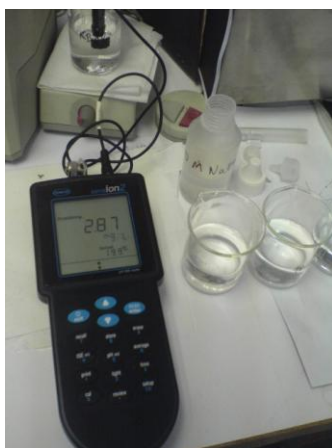
Količina vezanih aniona je vrlo mala u usporedbi s količinom vezanih kationa, pa kapacitet izmjene kationa bolje definiran od kapaciteta izmjene aniona.

Dušični spojevi u vodi ukazuju na stupanj zagađenosti vode jer su rezultat aktivnosti bakterija, a atmosferski dušik čini tek mali udio u vodi. Dušik se u vodi nalazi u obliku amonijaka i nitrata, a nitriti se mogu naći samo u jako zagađenim vodama. Vezan je u sastavu bjelanjčevina i prilikom anaerobne razgradnje oslobađaju se ioni  $\text{NH}_4^+$  koji u prisutnosti kisika prelaze u nitrati oblik. Količina amonijaka u vodi u normalnim je uvjetima veoma mala zbog njegove adsorpcije, odnosno oksidacije u nitrat i nitrit. Veće količine amonijaka u određenoj vodi upućuju na prisustvo otpadnih ili fekalnih voda. Upravo se zbog njegove odsutnosti u nezagađenim vodama,  $\text{NH}_4^+$  ion koristi kao mjera kapaciteta izmjene kationa.

Određivanje kapaciteta izmjene kationa tla metodom zasićenja amonijevim acetatom provodi se u nekoliko faza. Najprije su uzeti uzorci tla KB7, KB8a, KB8b, KB14a, KB14b i KB14c frakcije  $<125 \mu\text{m}$  i sušeni u sušioniku 48 sati na  $102^\circ\text{C}$ . Odvagan je po 1 g svakog suhog uzorka te su stavljeni u kivete za centrifugu. Uzorcima je dodano po 30 ml 1M otopine

amonij acetata te su kivete promiješane i stavljene na centrifugu 15 minuta na 3500 okretaja u minuti. Tekućina je nakon centrifugiranja odvojena te je postupak s dodavanjem amonijevog acetata i centrifugiranjem ponovljen još dva puta. Nakon zasićenja s amonij acetatom, uzorci su isprani s etanolom. U kivete je dodano po 20 ml 80%-tnog etanola, te je nakon miješanja i centrifugiranja tekućina dekantirana. Postupak s etanolom također je ponovljen ukupno 3 puta te su uzorci ostavljeni stajati 12 sati. Zasićenjem uzoraka tla s amonij acetatom, svi zamjenjivi kationi zamijenjeni su  $\text{NH}_4^+$  ionima.

Nakon stajanja, u kivete je dodano po 30 ml 10%-tne otopine KCl. Uzorci su ručno miješani i stavljani 7 minuta u centrifugu na 3500 okretaja/min. Tekućina je prebačena u odmjerne tikvice od 50 ml i postupak je ponovljen 3 puta. Talog je bačen, a odmjerne tikvice su nadopunjene s KCl do oznake. Nakon ispiranja uzoraka s otopinom KCl,  $\text{NH}_4^+$  ioni zamijenjeni su s  $\text{K}^+$  ionima, a koncentracija  $\text{NH}_4^+$  iona u otopini izmjerena je odgovarajućom elektrodom.



Slika 2.13: Mjerenje kapaciteta izmjene kationa.

Elektroda sadrži hidrofbnu membranu koja je propusna za amonijak, ali ne i za sve ionske vrste. Otopljeni amonijak iz otopine uzorka difundira u elektrodu dok se ne izjednače parcijalni tlakovi s obje strane membrane. Parcijalni tlak u uzorku bit će proporcijalan njegovoj koncentraciji. Amonijak koji prolazi kroz membranu otapa se u tekućini koja se nalazi u elektrodi i reverzibilno reagira s vodom u tekućini elektrode:  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ . Koncentracija amonijaka dobiva se usporedbom sa standardnim otopinama s poznatom koncentracijom amonijaka (Busenberg & Clemency, 1973).

## 2.6. Statistička obrada podataka

Statistička obrada podataka dobivenih atomskom apsorpcijskom spektroskopijom napravljena je računalnim statističkim programom Statistica 10 (StatSoft, 2010).

U radu su se u okviru statističke obrade podataka primijenile korelacijska i klasterka analiza. Navedene statističke metode primijenjene su s ciljem jasnijeg uočavanja sličnosti i razlika u geokemijskom ciklusu elemenata, geokemijskom ili antropogenom podrijetlu te radi otkrivanja mogućih izvora kontaminacije.

Korelacijskim matricama prikazana je međuzavisnost varijabli. Koeficijent korelacije izražava mjeru povezanosti između dvije varijable u jedinicama neovisnim o jedinicama mjere u kojima su iskazane vrijednosti varijabli. Postoji više koeficijenata korelacije, a najviše se koristi Pearsonov koeficijent  $r$  koji predstavlja bezdimenzionalnu brojku čiji iznos se kreće između  $-1$  i  $+1$ . Vrijednost  $+1$  označava savršenu pozitivnu korelaciju, a vrijednost  $-1$  savršeno negativno korelaciju te obje znače savršenu linearnu povezanost. Ako je vrijednost koeficijenta  $0$ , nema linearne povezanosti među varijablama.

Klaster analiza je statistička metoda za utvrđivanje homogenih grupa objekata ili klastera. Cilj analize je pronalazak optimalnog grupiranja kod kojeg su opažanja unutar svakog klastera slična, ali se oni međusobno razlikuju. U klaster analizi ne zna se unaprijed broj grupa niti su one unaprijed poznate. Koristi se koeficijent korelacije kao mjera sličnosti. Povezuju se dvije varijable koje imaju najviše koeficijente korelacije te se dobiva klaster. Nakon povezivanja dva objekta, izračunava se prosječna korelacija s ostalim varijablama. Formiranje klastera prikazuje se grafičkim dijagramom u obliku stabla koji se naziva dendrogram (grč. dendros=stablo). Udaljenost na vertikalnoj osi predstavlja udaljenost između klastera, pa manja udaljenost klastera znači veću povezanost (Struyf, 1997).



### 3. Rezultati

#### 3.1. Rezultati mjerenja pH i vlage

Rezultati mjerenja pH i vlage prikazani su u Tablici 3.1.

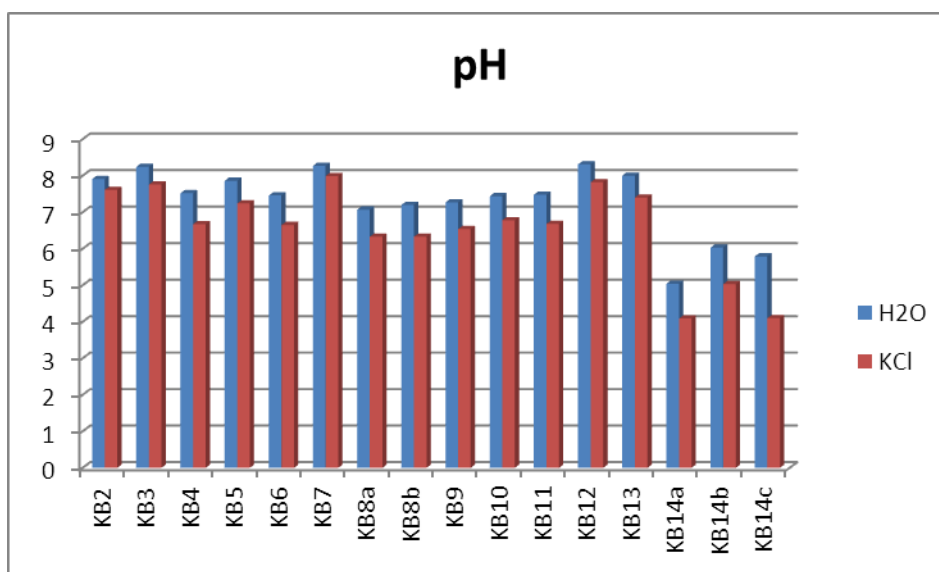
Tablica 3.1: Rezultati mjerenja pH i vlage u uzorcima tla.

Uzorak	pH		Vlaga
	pH <sub>H2O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	w <sub>H2O</sub> (%)
KB2	7,91	7,61	0,8
KB3	8,24	7,76	0,91
KB4	7,52	6,67	1,36
KB5	7,86	7,24	1,14
KB6	7,46	6,65	1,18
KB7	8,27	7,99	0,63
KB8a	7,07	6,33	1,43
KB8b	7,2	6,33	0,92
KB9	7,27	6,54	0,72
KB10	7,44	6,78	0,92
KB11	7,48	6,68	1,09
KB12	8,31	7,82	0,98
KB13	8	7,4	0,82
KB14a	5,04	4,09	0,35
KB14b	6,03	5,03	0,33
KB14c	5,79	4,1	0,82

Raspon aktualne ili trenutne kiselosti koja se određuje u suspenziji tla s vodom izmjerena je u rasponu između 5,04 u KB 14a do 8,31 u uzorku KB 12. Raspon supstitucijske ili izmjenjive kiselosti koja se određivala u suspenziji tla s kalijevim kloridom izmjeren je u koncentracijama između 4,09 u uzorku KB 14a do 7,99 u uzorku KB7 (Tablica 3.1. i Slika ?).

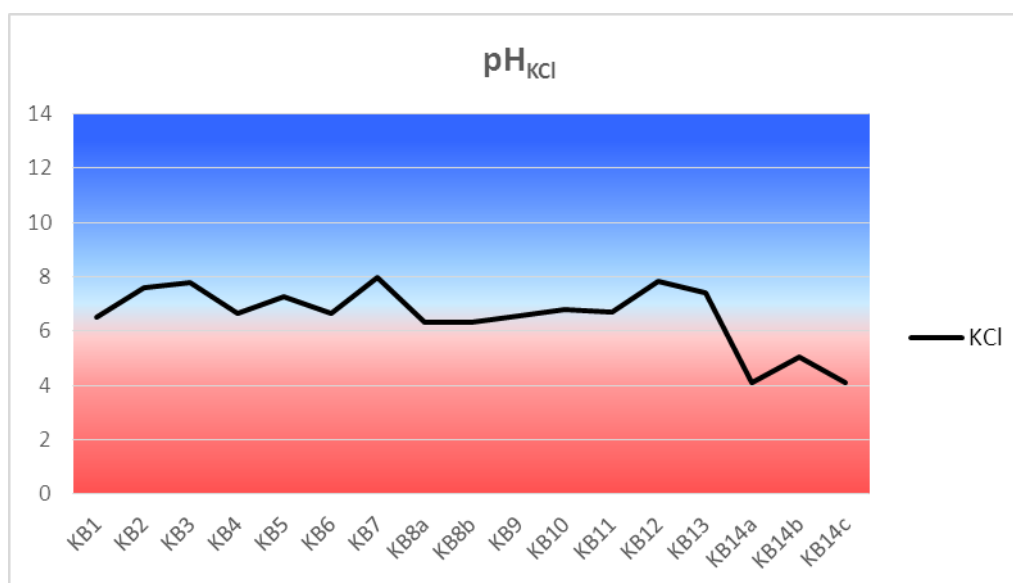
Prosječna vrijednost aktualne kiselosti uzoraka s lokacije Vlašić (KB2-KB13) iznosi 7,65 dok je na drugoj lokaciji (KB14a-KB14c) ona mnogo niža i iznosi 5,62. Isti odnos vrijedi i za supstitucijsku kiselost te je njena prosječna vrijednost u uzorcima s prve lokacije 7,02, a na drugoj lokaciji 4,4.

Vrijednosti pH tla mjerene u otopini KCl na lokaciji Vlašić prosječno su niže za 0,63 jedinice u odnosu na one mjerene u otopini vode. Na lokaciji Sveta Barbara ta razlika prosječno iznosi 1,22 što ukazuje na ukupan negativan naboj za sve horizonte tla.



Slika 3.1: Prikaz rezultata aktualne i supstitucijske kiselosti.

Ako uzorke tla podjelimo u određenu klasu kiselosti prema Schefferu i Schachtschabelu (1982) koji podjelu rade prema supstitucijskoj kiselosti (Tablica 2.1), općenito se može reći da uzorci s lokacije Vlašić spadaju u neutralno tlo dok je tlo na drugoj lokaciji jako kiselo tlo (Slika 3.2). U jako kisela tla ubrajaju se uzorci KB14a i KB 14c, umjereno kisela tlo je uzorak KB 14b, slabo kiselo tlo su uzorci KB1, KB 4, KB 6, KB8a, KB 8b, KB 9, KB 10 i KB 11, a slabo alkalno tlo su uzorci KB2, KB3, KB5, KB7, KB12 i KB13.



Slika 3.2: Grafički prikaz kiselosti uzoraka tla prema Schefferu i Schachtschabelu (1982).

### 3.2. Rezultati atomske apsorpcije

#### 3.2.1 Rezultati atomske apsorpcije po fazama sekvencijske ekstrakcijske analize

Metodom atomske apsorpcije izmjerene su koncentracije olova, nikla, mangana, željeza, kroma i cinka u tlu po fazama sekvencijske ekstrakcijske analize na lokacijama jalovišta Vlašić i Sveta Barbara. Rezultati analize prikazani su u Tablici 3.2 i na Slici 3.3.

Vrijednosti ispod praga detekcije u Tablici 3.2 zbog statističke analize zamijenjene su polovicom vrijednosti praga detekcije (označeno crveno). To se ne odnosi na prve tri frakcije olova jer je u svim uzorcima količina olova ispod praga detekcije. Granice detekcije za Pb, Ni, Mn, Cu, Fe, Cr i Zn bile su redom: 0,19 mg/kg, 0,14 mg/kg, 0,057 mg/kg, 0,077 mg/kg, 0,11 mg/kg, 0,078 mg/kg i 0,018 mg/kg. Prag detekcije korigiran je po fazama sekvencijske analize ovisno o razrjeđenju uzoraka tijekom mjerenja.

Tablica 3.2: Raspodjela koncentracije elemenata po fazama sekvencijale ekstrakcijske analize

		<b>Pb</b> mg/kg	<b>Ni</b> mg/kg	<b>Mn</b> mg/kg	<b>Cu</b> mg/kg	<b>Fe</b> mg/kg	<b>Cr</b> mg/kg	<b>Zn</b> mg/kg
I faza	KB2/I	0,0	1,5	0,6	0,6	0,4	0,3	0,3
	KB3/I	0,0	1,8	0,2	0,6	0,4	0,3	0,2
	KB4/I	0,0	1,7	1,9	0,8	0,4	0,3	0,1
	KB5/I	0,0	1,7	1,7	0,3	0,4	0,3	0,1
	KB6/I	0,0	1,9	2,0	0,8	0,4	0,3	0,1
	KB7/I	0,0	1,7	0,5	0,7	0,4	0,3	0,1
	KB8a/I	0,0	1,8	8,3	0,8	1,0	0,3	0,2
	KB8b/I	0,0	1,9	2,5	0,8	0,4	0,3	0,1
	KB9/I	0,0	1,8	1,1	0,8	0,4	0,3	0,2
	KB10/I	0,0	1,8	1,3	0,8	0,4	0,3	0,3
	KB11/I	0,0	1,8	1,5	0,8	0,4	0,3	0,3
	KB12/I	0,0	2,0	0,6	0,8	0,9	0,3	0,2
	KB13/I	0,0	1,8	0,5	0,8	0,4	0,3	0,2
	KB14a/I	0,0	2,0	0,8	0,8	0,4	0,3	0,2
	KB14b/I	0,0	1,9	2,5	0,8	1,8	0,3	0,1

	KB14c/I	0,0	2,1	0,6	0,8	1,2	0,3	0,2
II faza	KB2/II	0,0	1,5	80,0	1,1	1,5	0,6	3,2
	KB3/II	0,0	2,4	72,8	2,1	2,6	0,8	11,0
	KB4/II	0,0	1,2	142,7	2,9	2,0	0,6	1,0
	KB5/II	0,0	2,7	179,5	1,2	4,0	0,6	6,1
	KB6/II	0,0	1,2	165,3	3,2	3,2	0,6	1,1
	KB7/II	0,0	1,2	58,3	1,2	2,9	0,7	2,2
	KB8a/II	0,0	1,6	234,4	1,0	4,5	0,6	1,4
	KB8b/II	0,0	1,6	124,9	1,3	2,7	0,7	0,7
	KB9/II	0,0	1,4	82,1	1,1	2,7	0,7	5,5
	KB10/II	0,0	1,2	124,8	1,0	3,0	0,7	1,2
	KB11/II	0,0	1,5	143,9	1,1	2,9	0,7	1,7
	KB12/II	0,0	3,0	73,0	2,3	2,5	1,2	2,0
	KB13/II	0,0	2,3	50,3	3,0	1,7	0,8	1,3
	KB14a/II	0,0	1,2	6,7	1,4	1,5	0,8	0,7
	KB14b/II	0,0	1,7	50,5	1,9	1,1	0,8	1,4
	KB14c/II	0,0	1,3	7,5	1,7	5,8	0,8	3,2
III faza	KB2/III	0,0	11,0	2358,3	6,8	9700,9	0,8	22,3
	KB3/III	0,0	21,2	1622,1	9,6	4234,6	0,8	56,8
	KB4/III	0,0	9,3	1396,0	28,0	6489,1	1,6	12,0
	KB5/III	0,0	23,0	1778,0	5,4	7577,2	0,8	23,1
	KB6/III	0,0	7,4	1561,0	28,8	5814,8	0,8	12,0
	KB7/III	0,0	6,8	1896,1	5,0	13711,0	2,7	13,5
	KB8a/III	0,0	8,2	1510,1	3,0	3824,8	0,8	11,4
	KB8b/III	0,0	11,3	1782,8	6,7	3914,5	0,8	8,3
	KB9/III	0,0	8,0	2065,1	3,9	4820,3	0,8	35,1
	KB10/III	0,0	5,2	1564,1	3,3	4235,2	0,8	10,4
	KB11/III	0,0	8,6	1787,8	5,5	5073,3	0,8	12,4
	KB12/III	0,0	13,4	1743,8	14,4	3163,6	4,5	14,1
	KB13/III	0,0	23,0	1827,3	62,3	5336,0	1,6	11,2
	KB14a/III	0,0	1,3	198,7	3,3	3740,5	0,8	11,2
	KB14b/III	0,0	6,8	2068,9	3,0	3629,0	0,8	18,0
	KB14c/III	0,0	16,4	1179,2	12,9	7898,4	2,7	193,2

IV faza	KB2/IV	6,3	1,4	74,1	5,5	246,8	1,6	2,4
	KB3/IV	17,2	4,0	51,1	10,5	437,6	1,6	8,8
	KB4/IV	9,7	3,0	46,9	27,6	467,1	2,4	4,6
	KB5/IV	12,9	4,7	195,0	15,0	3604,8	2,2	4,4
	KB6/IV	10,7	3,3	59,3	30,9	479,2	2,3	4,3
	KB7/IV	7,3	3,4	217,0	5,9	2425,5	1,6	3,2
	KB8a/IV	12,8	3,5	81,5	11,9	824,2	2,2	3,8
	KB8b/IV	10,3	2,7	70,3	7,9	325,4	1,9	3,3
	KB9/IV	15,5	1,4	129,0	5,3	490,2	1,6	8,9
	KB10/IV	15,7	1,4	102,6	5,9	825,6	2,0	3,0
	KB11/IV	13,5	2,8	104,6	10,2	782,0	1,9	3,3
	KB12/IV	15,2	3,4	70,6	18,8	407,4	7,2	3,7
	KB13/IV	17,2	4,4	73,3	19,8	252,0	1,9	3,4
	KB14a/IV	19,1	1,4	15,1	2,1	138,7	0,8	2,2
	KB14b/IV	14,7	1,4	63,0	3,5	152,3	0,8	2,3
	KB14c/IV	23,1	3,7	46,5	3,7	711,6	2,4	15,0
V faza	KB2/V	4,8	14,9	186,7	15,3	36155,0	2,0	17,2
	KB3/V	11,6	20,8	176,5	29,7	27049,1	2,0	115,4
	KB4/V	4,8	17,2	183,1	40,0	27177,5	4,5	36,8
	KB5/V	4,8	21,2	242,5	16,0	26086,5	3,4	35,3
	KB6/V	4,8	16,8	168,4	35,0	26086,5	4,2	31,3
	KB7/V	11,9	14,0	161,4	11,7	22698,7	3,4	18,3
	KB8a/V	13,8	17,5	208,7	17,9	34103,2	4,0	24,6
	KB8b/V	16,6	18,9	197,9	16,5	30938,3	3,9	26,3
	KB9/V	28,7	16,6	204,1	10,0	23516,0	2,0	31,9
	KB10/V	18,3	15,9	215,2	12,5	31163,8	4,0	25,2
	KB11/V	20,1	26,6	201,6	39,3	32282,2	3,8	22,1
	KB12/V	21,1	31,8	247,6	43,5	34207,9	5,9	24,6
	KB13/V	15,8	50,6	186,2	134,8	40957,1	3,6	21,5
	KB14a/V	15,8	11,3	54,7	6,4	17719,0	2,0	32,6
	KB14b/V	14,1	11,2	86,0	4,6	47113,5	5,6	26,8
	KB14c/V	23,2	20,7	95,1	26,0	31399,4	12,2	195,2

Na Slici 3.3 prikazana je prosječna raspodjela ekstrahiranog sadržaja elemenata (Pb, Ni, Mn, Cu, Fe, Cr i Zn) u postocima po fazama sekvencijske ekstrakcije u tlima na dvjema lokacijama. Usporedbom analize sadržaja navedenih elemenata u uzorcima, može se uočiti sljedeće:

**Olovo (Pb).** Olovo je ekstrahirano u četvrtoj i petoj fazi sekvencijske ekstrakcije. Na obje lokacije Pb je značajnije prisutno u manje mobilnim frakcijama što znači bi trebalo doći do značajnije promjene uvjeta u okolišu da bi došlo do njegove mobilizacije. Treba istaknuti da je, za razliku od ostalih elemenata, u velikom udjelu (više od 50%) olovo ekstrahirano u četvrtoj fazi ekstrakcije, odnosno da je značajno vezano za organsku tvar na obje lokacije.

**Nikal (Ni).** Raspodjela nikla više je ujednačena u odnosu na ekstrakciju drugih elemenata, a najveći udio Ni ekstrahirano je u trećoj i u petoj fazi. To znači da su za vezanje nikla u ispitivanim tlima najznačajniji oksidi različitog stupnjeva kristaliniteta i silikati. Nikal je značajnije ekstrahirano u prvoj fazi iz uzoraka s lokacije Sveta Barbara u odnosu na lokaciju Vlašić što znači da može doći do njegove djelomične mobilizacije.

**Mangan (Mn).** Najveći dio Mn ekstrahirano je u trećoj fazi ekstrakcije u uzorcima s obje lokacije što pokazuje da je Mn u uzorcima uglavnom prisutan u obliku oksida. U značajnijem postotku (oko 10 %) prisutan je i u petoj, imobilnoj fazi. U drugoj fazi ekstrakcije, mangan je više ekstrahirano na jalovištu Vlašić nego na jalovištu Sveta Barbara što znači da su karbonati bogatiji na mangan nego na drugoj lokaciji.

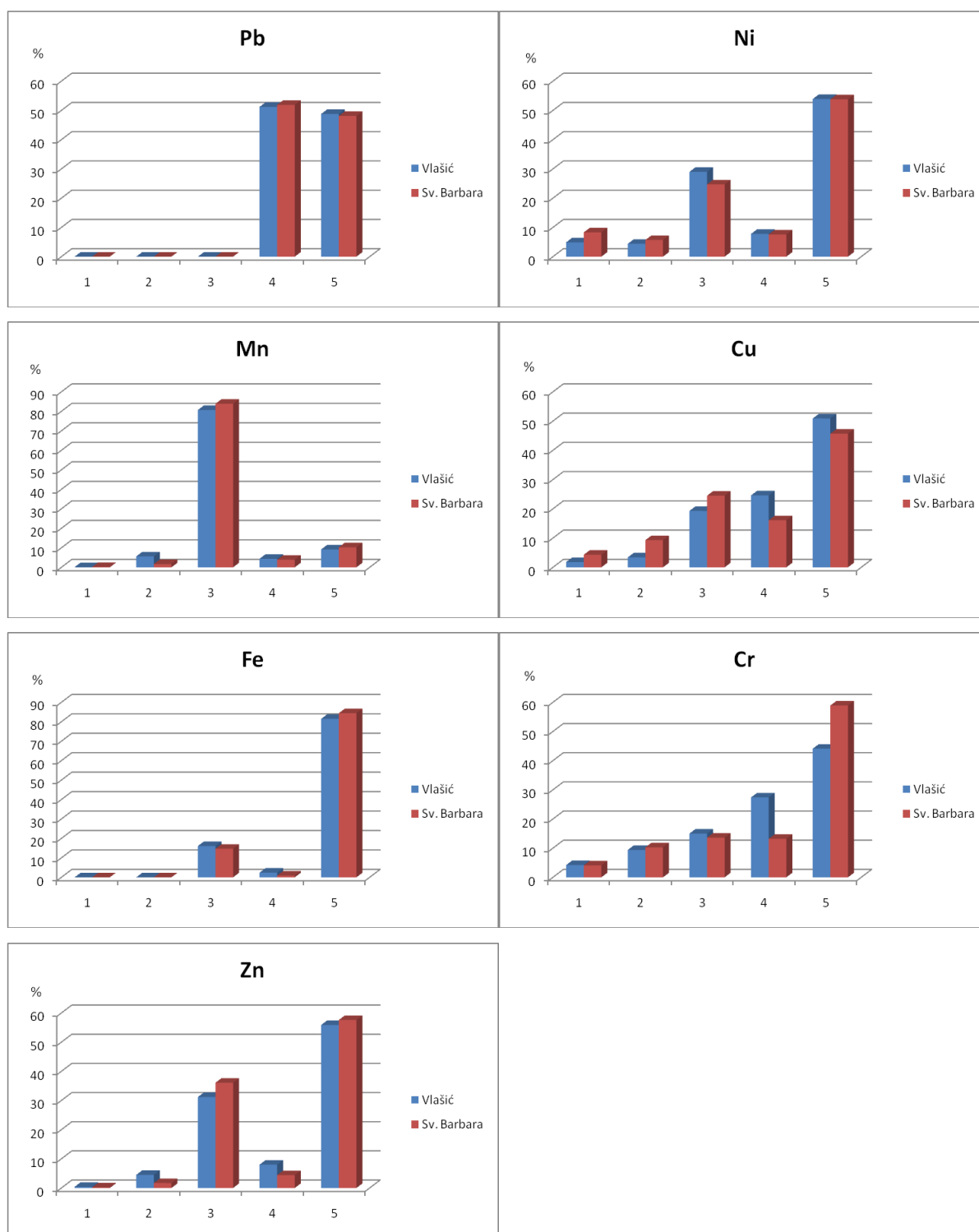
**Bakar (Cu).** Najveći udio bakra ekstrahirano je u petoj fazi ekstrakcije. Udio ekstrahiranog bakra progresivno je rastao po fazama ekstrakcije u uzorcima s lokaliteta Vlašić. Slično vrijedi i za lokalitet Sveta Barbara s izuzetkom četvrte frakcije vezane za organsku tvar. U toj frakciji, bakar je više prisutan na jalovištu Vlašić, odnosno na toj lokaciji je više vezan za organsku tvar. Ako se međusobno usporede uzorci s dvije lokacije, može se zaključiti da je Cu više vezan u mobilnijim frakcijama s lokacije Sveta Barbara u odnosu na lokalitet Vlašić. Prisutnost bakra u mobilnijim frakcijama tla ukazuje na zagađenost pod utjecajem rudarenja.

**Željezo (Fe).** Najveći udio željeza ekstrahirano je u trećoj i osobito u petoj fazi sekvencijske ekstrakcije razaranjem uzorka tla zlatotopkom. U mobilnijoj trećoj frakciji, željezo je više prisutno u uzorku tla s jalovišta Vlašić dok je u reducibilnoj, petoj fazi željezo više prisutno na prvoj lokaciji Sveta Barbara. Sadržaj izmjenjivog i organski vezanog željeza mnogo je manji u odnosu na oksidno vezano Fe, pa organska i izmjenjiva frakcija nemaju

veliki značaj u ekstrakciji Fe u ispitivanim tlima i pokazuje da željezo uglavnom reprezentira okside u navedenim uzorcima.

**Krom (Cr).** Najveći postotak Cr ekstrahirana je u petoj fazi ekstrakcije, dok je u ostalim frakcijama ekstrahirano manji udio ovog elementa. To se osobito odnosi na Cr na lokaciji Sveta Barabara gdje je gotovo 60% Cr ekstrahirano u posljednjoj fazi. Udio Cr u izmjenjivoj fazi je malen.

**Cink (Zn).** Najveći udio Zn na obje lokacije ekstrahirano je u trećoj i petoj fazi ekstrakcije što znači da je Zn u asocijaciji s oksidima Fe i Mn i mineralima glina te da oksidi Fe i Mn imaju velik značaj u vezanju cinka. Može se uočiti sličnost raspodjele ekstrahiranog cinka po fazama sekvencijske ekstrakcije s raspodjelom Fe i Ni.



Slika 3.3: Prosječna raspodjela ekstrahiranog sadržaja elemenata u postocima po fazama sekvencijske ekstrakcije. Duž x osi prikazane su faze ekstrakcije obilježene brojevima 1 do 5, a duž y osi prikazan je sadržaj ekstrahiranog elementa izražen u postocima.



### 3.2.2 Analiza rezultata ukupno ekstrahiranog sadržaja elemenata

Ukupna koncentracija elemenata u tlu prikazana je u Tablici 3.3 i na Slikama 3.4-3.10.

**Olovo (Pb).** Koncentracija olova izmjerena je u rasponu od 11 mg/kg u uzorku KB2 do 46,3 mg/kg u uzorku KB14c

**Nikal (Ni).** Koncentracija nikla izmjerena je u rasponu od 17,1 mg/kg u uzorku KB14a do 82 mg/kg u uzorku KB13.

**Mangan (Mn).** Koncentracija mangana izmjerena je u rasponu od 276 mg/kg u uzorku KB14a do 2699,7 mg/kg u uzorku KB2.

**Bakar (Cu).** Koncentracija bakra izmjerena je u rasponu od 13,9 mg/kg u uzorcima KB14a i KB14b do 220,7 mg/kg u uzorku KB13.

**Željezo (Fe).** Koncentracija željeza izmjerena je u rasponu od 21600,2 mg/kg u uzorku KB14a do 50897,6 u uzorku KB14b.

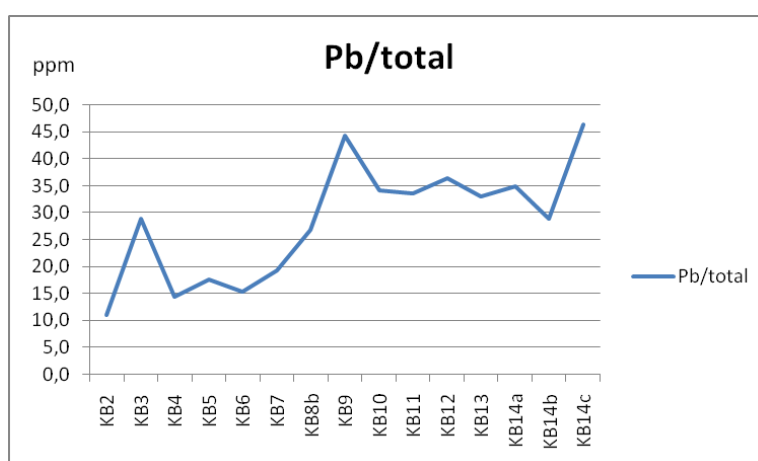
**Krom (Cr).** Koncentracija kroma izmjerena je u rasponu od 4,6 mg/kg u uzorku KB14a do 19,1 u uzorku KB12.

**Cink (Zn).** Koncentracija cinka izmjerena je u rasponu od 37,3 mg/kg u uzorku KB7 do 406,8 u uzorku KB14c.

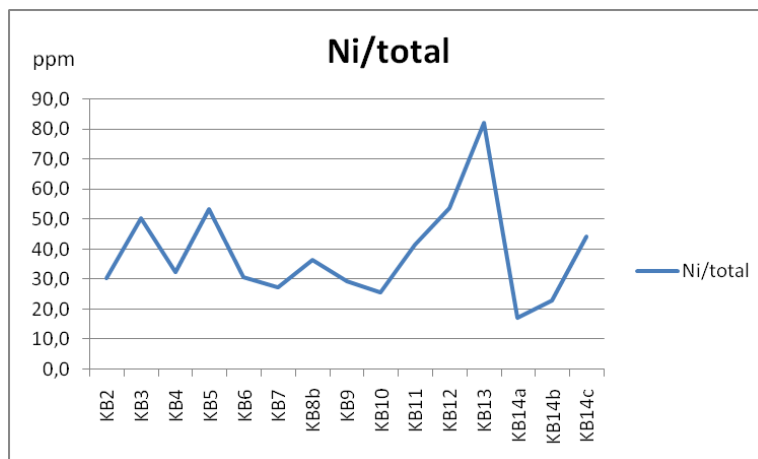
Ako se usporede aritmetičke sredine ukupne koncentracija metala za dvije lokacije, jalovište Vlašić (uzorci KB2 do KB13) i jalovište Sveta Barbara (uzorci KB14a do KB14c), mogu se uočiti značajne razlike. Na prvoj lokaciji veće su prosječne vrijednosti nikla, mangana i bakra, a na drugoj olova, željeza, kroma i cinka.

Tablica 3.3: Ukupna koncentracija elemenata u uzorcima tla.

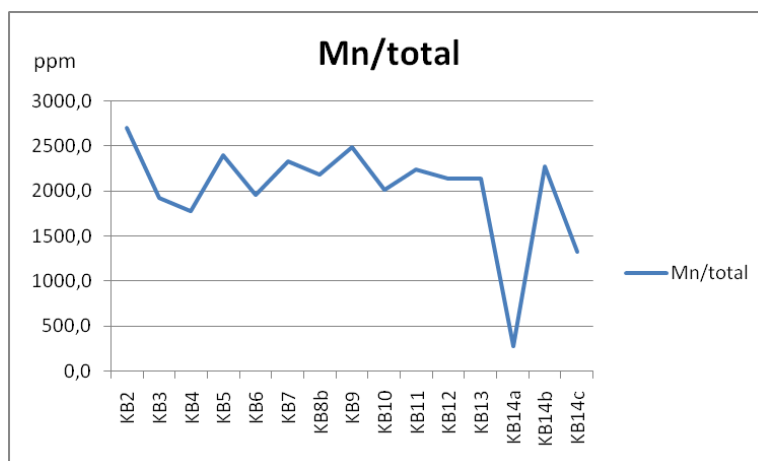
Uzorak	Pb/total	Ni/total	Mn/total	Cu/total	Fe/total	Cr/total	Zn/total
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
KB2	11,0	30,2	2699,7	29,3	46104,7	5,3	45,3
KB3	28,8	50,1	1922,8	52,6	31724,4	5,4	192,2
KB4	14,5	32,5	1770,6	99,3	34136,1	9,4	54,5
KB5	17,6	53,3	2396,7	38,0	37272,9	7,4	68,9
KB6	15,4	30,6	1956,0	98,6	32384,1	8,2	48,8
<b>KB7</b>	19,2	27,1	2333,3	24,5	38838,5	8,7	37,3
<b>KB8a</b>	26,6	32,7	2042,9	34,5	38757,8	8,0	41,5
<b>KB8b</b>	26,8	36,5	2178,4	33,1	35181,3	7,6	38,7
KB9	44,2	29,2	2481,4	21,1	28829,7	5,3	81,5
KB10	34,1	25,5	2007,9	23,5	36228,0	7,7	40,2
KB11	33,6	41,3	2239,4	56,8	38140,9	7,5	39,9
KB12	36,4	53,6	2135,5	79,9	37782,4	19,1	44,6
KB13	32,9	82,0	2137,6	220,7	46547,3	8,1	37,7
<b>KB14a</b>	34,9	17,1	276,0	13,9	21600,2	4,6	46,9
<b>KB14b</b>	28,8	23,0	2270,9	13,9	50897,6	8,3	48,6
<b>KB14c</b>	46,3	44,2	1328,9	45,1	40016,3	18,4	406,8
$\bar{x}$ Vlačić	26,2	40,4	2177,1	62,5	37071,4	8,3	59,3
$\bar{x}$ Barbara	36,7	28,1	1291,9	24,3	37504,7	10,4	167,4



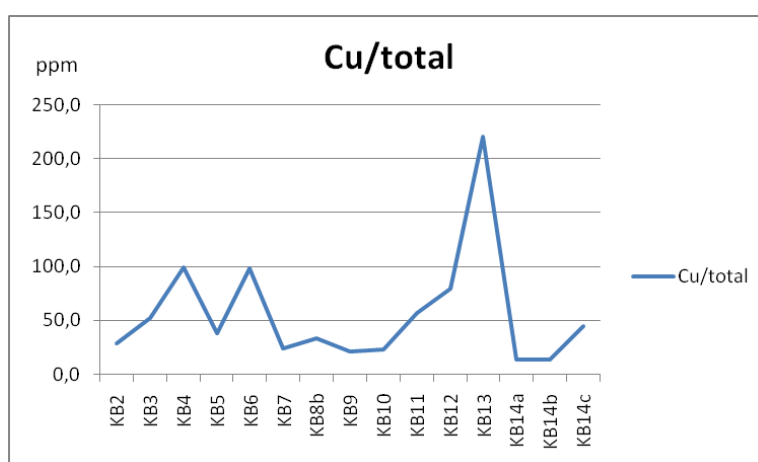
Slika 3.4: Ukupna koncentracija olova u uzorcima tla na lokaciji Vlačić (KB2-KB13) i Sveta Barbara (KB14a-KB14c).



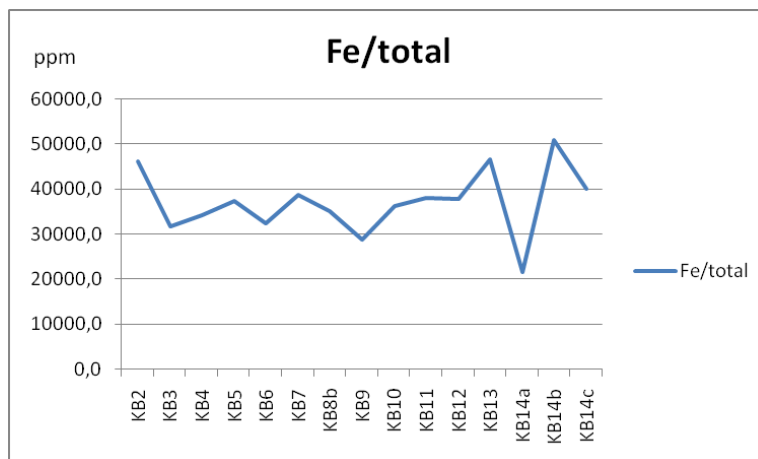
Slika 3.5: Ukupna koncentracija nikla u uzorcima tla na lokaciji Vlašić (KB2-KB13) i Sveta Barbara (KB14a-KB14c).



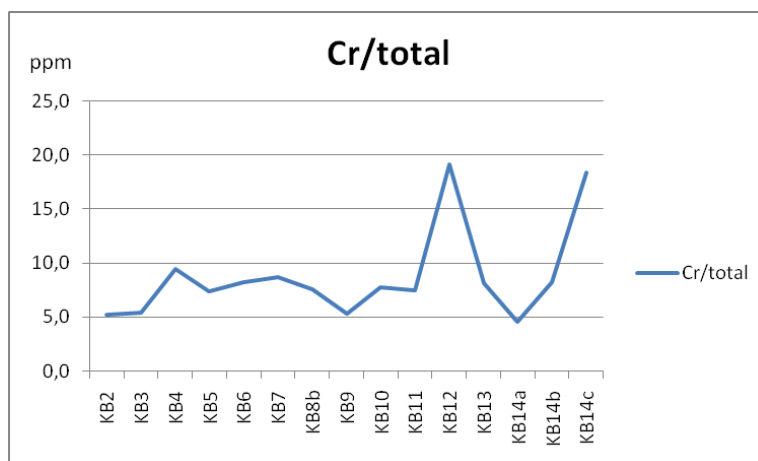
Slika 3.6: Ukupna koncentracija mangana u uzorcima tla na lokaciji Vlašić (KB2-KB13) i Sveta Barbara (KB14a-KB14c).



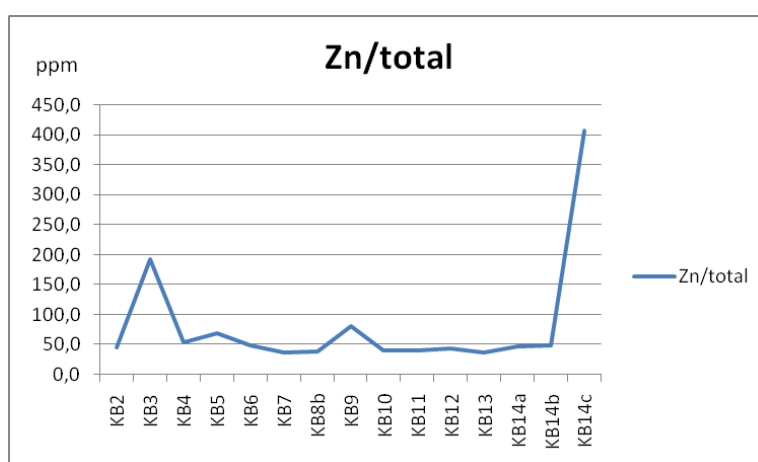
Slika 3.7: Ukupna koncentracija bakra u uzorcima tla na lokaciji Vlašić (KB2-KB13) i Sveta Barbara (KB14a-KB14c).



Slika 3.8: Ukupna koncentracija željeza u uzorcima tla na lokaciji Vlašić (KB2-KB13) i Sveta Barbara (KB14a-KB14c).



Slika 3.9: Ukupna koncentracija kroma u uzorcima tla na lokaciji Vlašić (KB2-KB13) i Sveta Barbara (KB14a-KB14c).



Slika 3.10: Ukupna koncentracija cinka u uzorcima tla na lokaciji Vlašić (KB2-KB13) i Sveta Barbara (KB14a-KB14c).

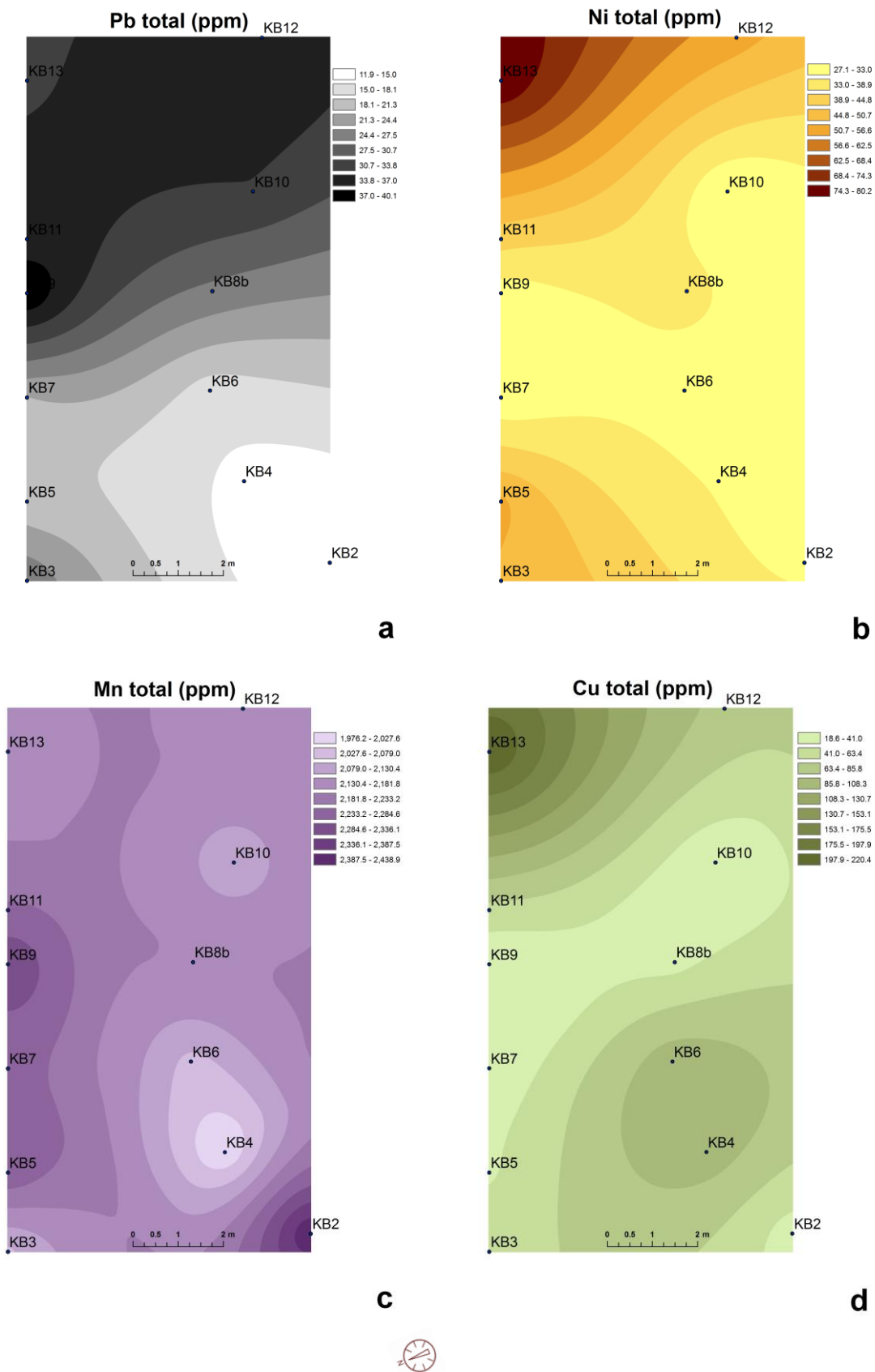
### 3.3. Geokemijske karte terena u GIS-u<sup>1</sup>

Geostatistika pretpostavlja da je vrijednost svojstva tla na bilo kojoj lokaciji funkcija vrijednosti tog istog svojstva na lokacijama u blizini, odnosno da postoji prostorna zavisnost. Udaljenost i smjer između lokacija određuje stupanj prostorne ovisnosti na tim lokacijama. Korištenje geostatistike stoga zahtijeva ne samo da je poznata vrijednost svojstva tla nego također i njena lokacija (Carter & Gregorich, 2008).

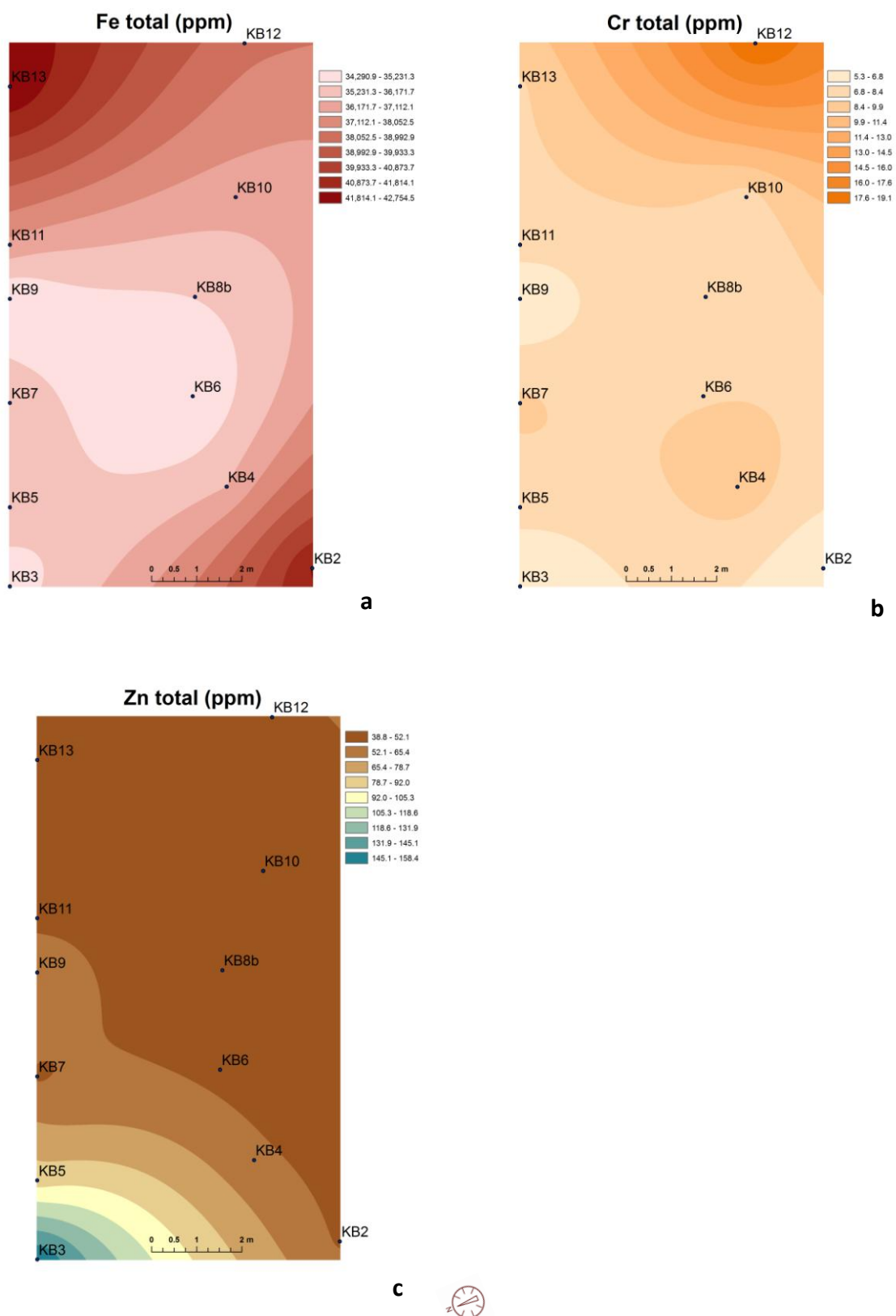
U programu za prostornu obradu podataka ArcGIS 10.2 napravljene su karte terena za sve analizirane elemente i to po svim fazama sekvencijske ekstrakcijske analize. Korištena je cirkularna metoda interpolacije. Slike 3.11 i 3.12 prikazuju ukupnu distribuciju olova, nikla, mangana, bakra, željeza, kroma i cinka na jalovištu Vlašić, a distribucija po fazama sekvencijske ekstrakcije nalazi se u Prilogu (Slike P1 do P10).

---

<sup>1</sup> Geografski informacijski sustav (eng. GIS=*Geographic Information Systems*)



Slika 3.11: Distribucija olova (a), nikla (b), mangana (c) i bakra (d) na jalovištu Vlašić.



Slike 3.12: Distribucija željeza (a), kroma (b) i cinka (c) na jalovištu Vlašić.

### 3.4. Rezultati rendgenske difrakcijske analize

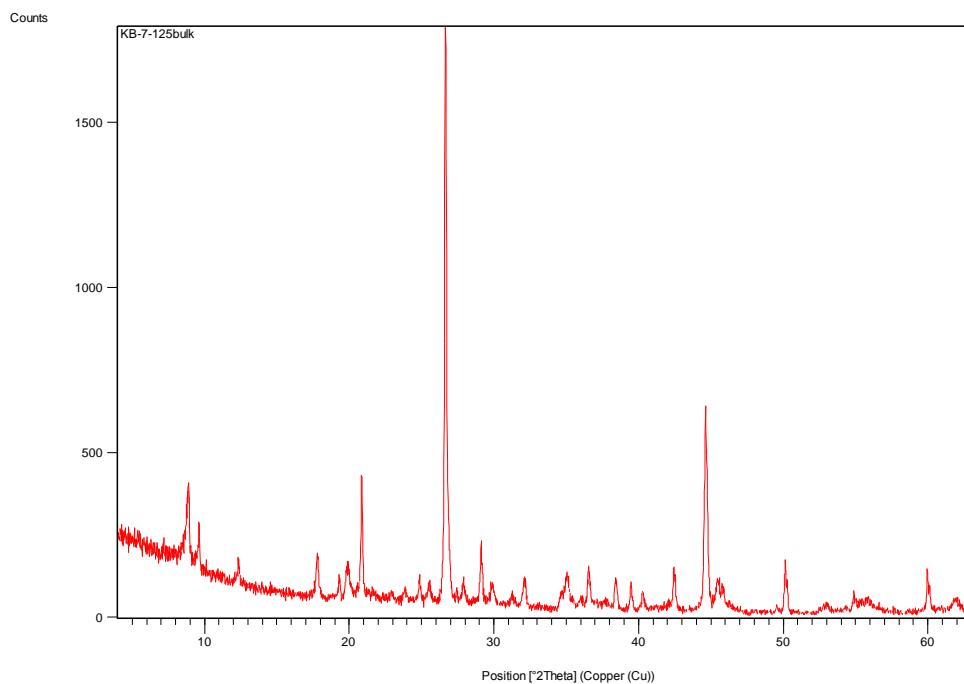
#### 3.4.1. Ukupni („whole rock“) uzorak

S obzirom na rendgenogram ukupnog uzorka (Slike 3.13 do 3.18 i Tablice 3.4 do 3.9), može se utvrditi da su svi uzorci vrlo slični i da je u svim uzorcima dominantan kvarc. Osim kvarca, u uzorcima su nađeni sljedeći minerali: u uzorku KB7 kaolinit, muskovit i pirofilit; u uzorku KB8a muskovit, kaolinit i ilit; u uzorcima 8b i KB14a muskovit i kaolinit; u uzorku 14b kaolinit, muskovit, ilit i hematit te ilit, klinoklor i albit u uzorku KB14c.

Tablica 3.4: Rendgenografski podaci za uzorak KB7.

$2\theta$	$d$ (Å)	$I_{rel.}$ (%)	Mineral
8.89	9.9367	15	muskovit
9.63	9.1844	8	pirofilit
12.36	7.1591	4	kaolinit
17.82	4.9772	7	muskovit
19.32	4.5939	4	pirofilit
19.90	4.4601	6	muskovit
20.86	4.2567	21	kvarc
24.87	3.5800	4	kaolinit
26.64	3.3455	100	kvarc
29.11	3.0669	10	pirofilit
34.69	2.5859	3	pirofilit
35.04	2.5604	6	kaolinit
35.47	2.5308	2	pirofilit
35.97	2.4968	2	muskovit
36.55	2.4584	8	kvarc
38.41	2.3434	5	Al-nosač
39.47	2.2826	5	kvarc
40.29	2.2381	3	kvarc
42.47	2.1284	7	kvarc
44.63	2.0303	36	Al-nosač
45.42	1.9968	5	muskovit
45.76	1.9826	6	kvarc
49.55	1.8397	1	pirofilit
50.13	1.8197	9	kvarc
54.86	1.6734	3	kvarc
55.81	1.6472	2	pirofilit
59.95	1.5430	8	kvarc
61.91	1.49736	2	pirofilit

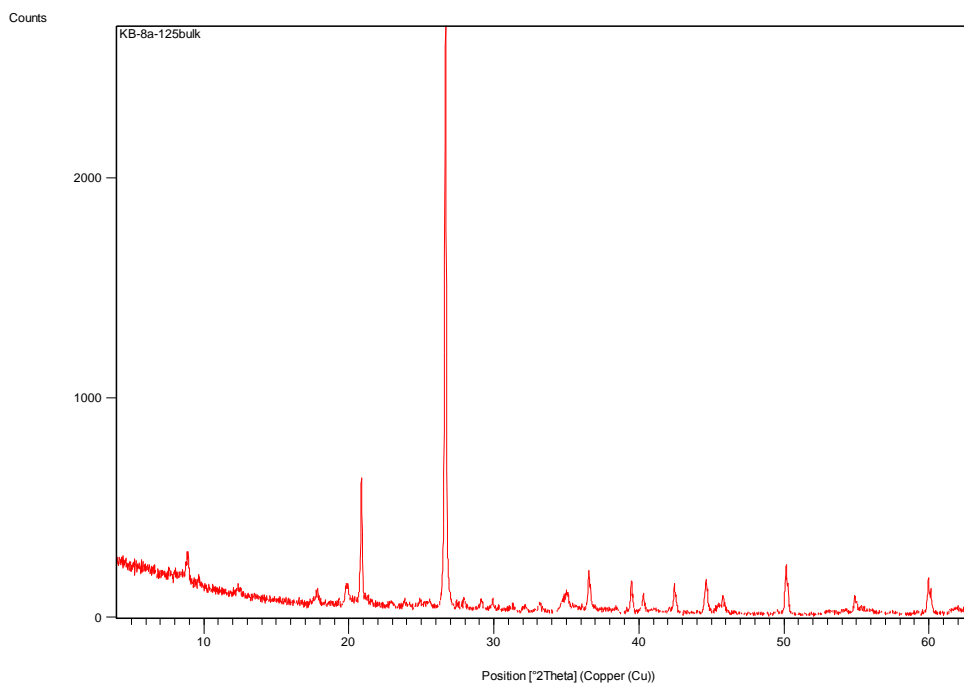




Slika 3.13: Rendgenogram ukupnog mineralnog sastava uzorka KB7.

Tablica 3.5: Rendgenografski podaci za uzorak KB8a.

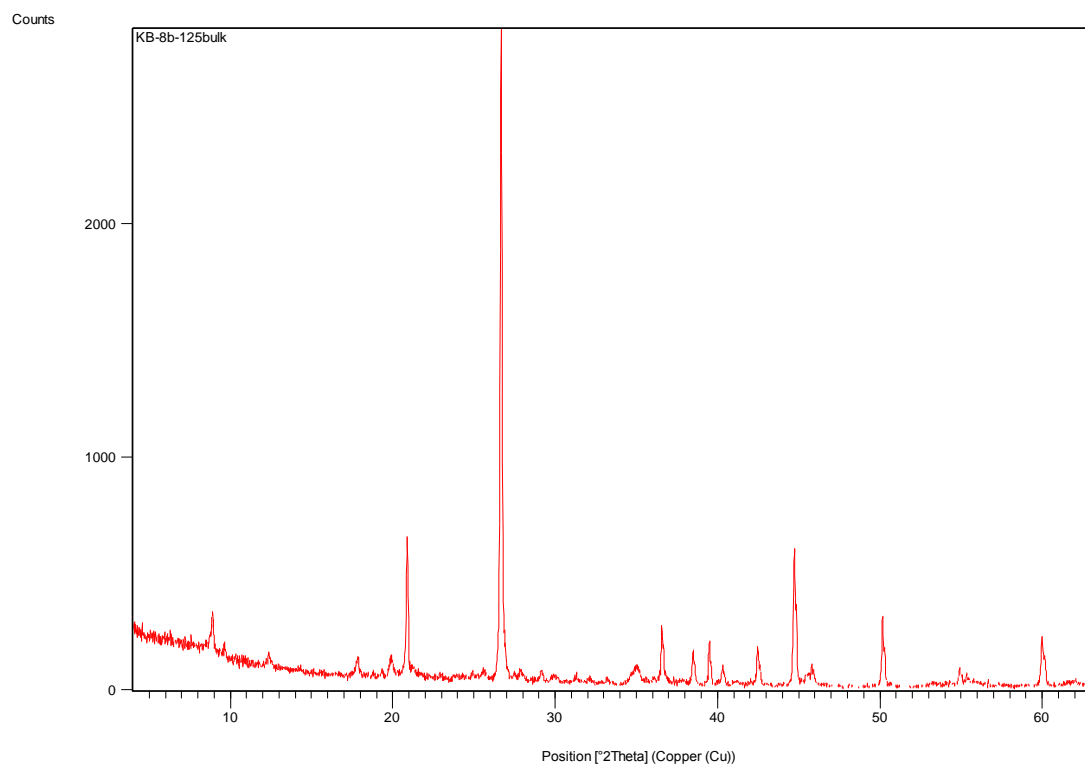
$2\theta$	d (Å)	I <sub>rel.</sub> (%)	Mineral
8.91	9.9246	5	muskovit
12.37	7.1530	1	kaolinit
17.82	4.9771	2	ilit
19.78	4.4864	3	muskovit
20.87	4.2561	22	kvarc
26.65	3.3442	100	kvarc
29.91	2.9873	2	ilit
33.17	2.7003	1	muskovit
35.05	2.5599	3	kaolinit
36.54	2.4586	7	kvarc
39.48	2.2825	5	kvarc
40.30	2.2374	3	kvarc
42.46	2.1289	4	kvarc
44.64	2.0298	6	Al-nosač
45.81	1.9807	3	kvarc
50.13	1.8195	9	kvarc
54.87	1.6731	3	kvarc
59.96	1.5414	6	kvarc



Slika 3.14: Rendgenogram ukupnog mineralnog sastava uzorka KB8a.

Tablica 3.6: Rendgenografski podaci za uzorak KB8b.

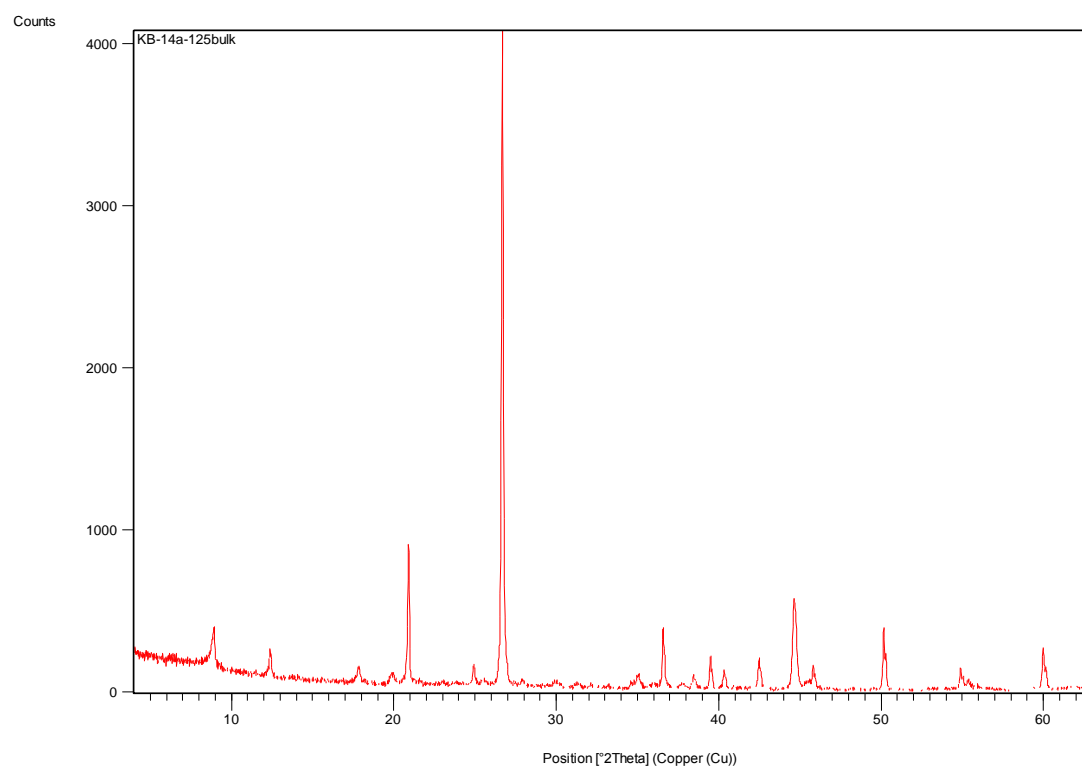
$^{\circ}2\theta$	d (Å)	I <sub>rel.</sub> (%)	Mineral
8.91	9.9245	6	muskovit
12.40	7.1346	2	kaolinit
17.83	4.9743	3	muskovit
19.91	4.4589	3	kaolinit
20.89	4.2508	22	kvarc
26.67	3.3424	100	kvarc
29.94	2.9838	1	muskovit
35.05	2.5599	2	kaolinit
36.57	2.4571	9	kvarc
38.48	2.3389	5	Al-nosač
39.48	2.2824	6	kvarc
40.32	2.2367	3	kvarc
42.46	2.1286	6	kvarc
44.72	2.0244	21	Al-nosač
45.84	1.9776	2	kvarc
50.16	1.8171	11	kvarc
54.89	1.6713	2	kvarc
59.97	1.5411	8	kvarc



Slika 3.15: Rendgenogram ukupnog mineralnog sastava uzorka KB8b.

Tablica 3.7: Rendgenografski podaci za uzorak KB14a.

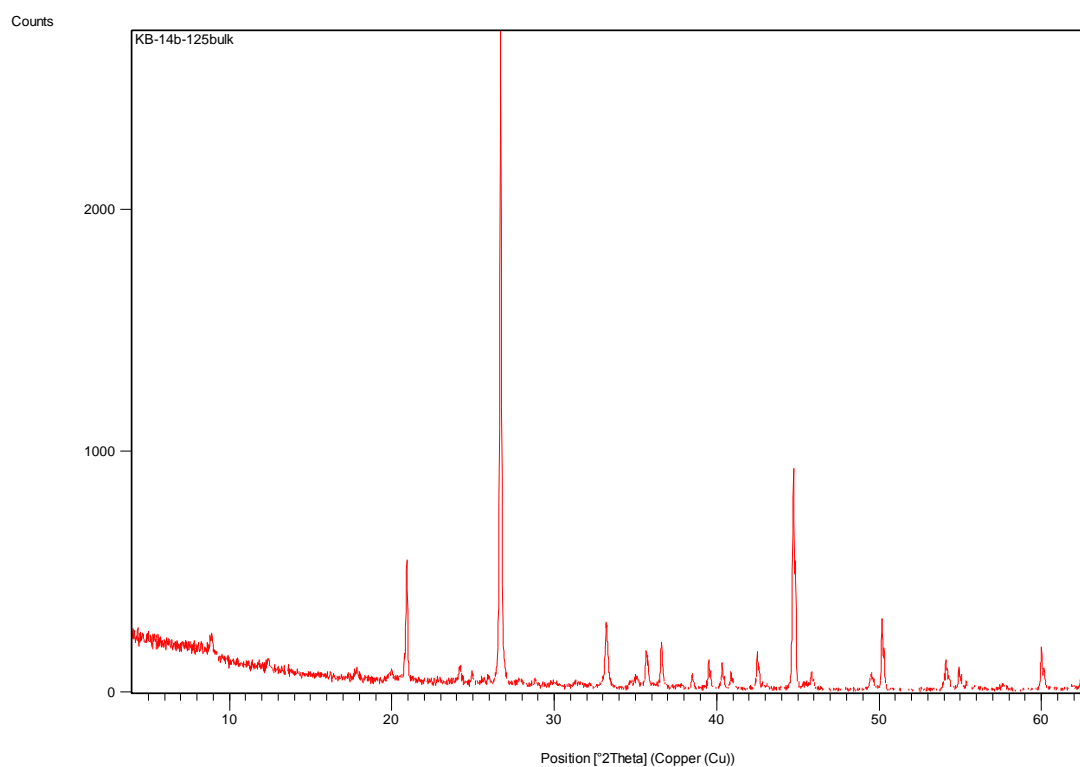
<b>°2θ</b>	<b>d (Å)</b>	<b>I<sub>rel.</sub> (%)</b>	<b>Mineral</b>
8.92	9.9040	6	muskovit
12.39	7.1437	4	kaolinit
17.87	4.9617	2	muskovit
19.81	4.4805	1	kaolinit
20.91	4.2476	21	kvarc
24.89	3.5763	3	kaolinit
25.52	3.4892	1	muskovit
26.68	3.3413	100	kvarc
27.91	3.1965	1	muskovit
29.93	2.9851	1	muskovit
31.28	2.8595	1	muskovit
35.04	2.5609	2	kaolinit
36.56	2.4573	9	kvarc
38.46	2.3404	2	Al-nosač
39.49	2.2816	5	kvarc
40.33	2.2363	3	kvarc
42.47	2.1284	4	kvarc
44.64	2.0297	14	Al-nosač
45.82	1.9801	4	kvarc
50.16	1.8169	10	kvarc
54.88	1.6714	3	kvarc
55.34	1.6586	1	kvarc
59.98	1.5409	6	kvarc



Slika 3.16: Rendgenogram ukupnog mineralnog sastava uzorka KB14a.

Tablica 3.8: Rendgenografski podaci za uzorak KB14b.

<b>°2θ</b>	<b>d (Å)</b>	<b>I<sub>rel.</sub> (%)</b>	<b>Mineral</b>
8.89	9.9470	3	muskovit
12.39	7.1386	1	kaolinit
17.79	4.9840	1	muskovit
19.90	4.4601	1	ilit
20.92	4.2451	19	kvarc
24.19	3.6779	2	hematit
24.94	3.5691	1	kaolinit
26.68	3.3401	100	kvarc
29.98	2.9805	1	ilit
31.42	2.8465	1	ilit
33.20	2.6980	9	hematit
35.07	2.5586	2	kaolinit
35.64	2.5185	5	hematit
36.59	2.4559	6	kvarc
38.50	2.3382	2	Al-nosač
39.51	2.2804	4	kvarc
40.33	2.2360	4	kvarc
40.86	2.2083	2	hematit
42.50	2.1269	6	kvarc
44.73	2.0244	33	Al-nosač
45.83	1.9783	3	kvarc
49.50	1.8398	2	hematit
50.18	1.8164	11	kvarc
54.12	1.6929	4	hematit
54.91	1.6707	3	kvarc
57.69	1.5965	1	hematit
59.99	1.5407	5	kvarc

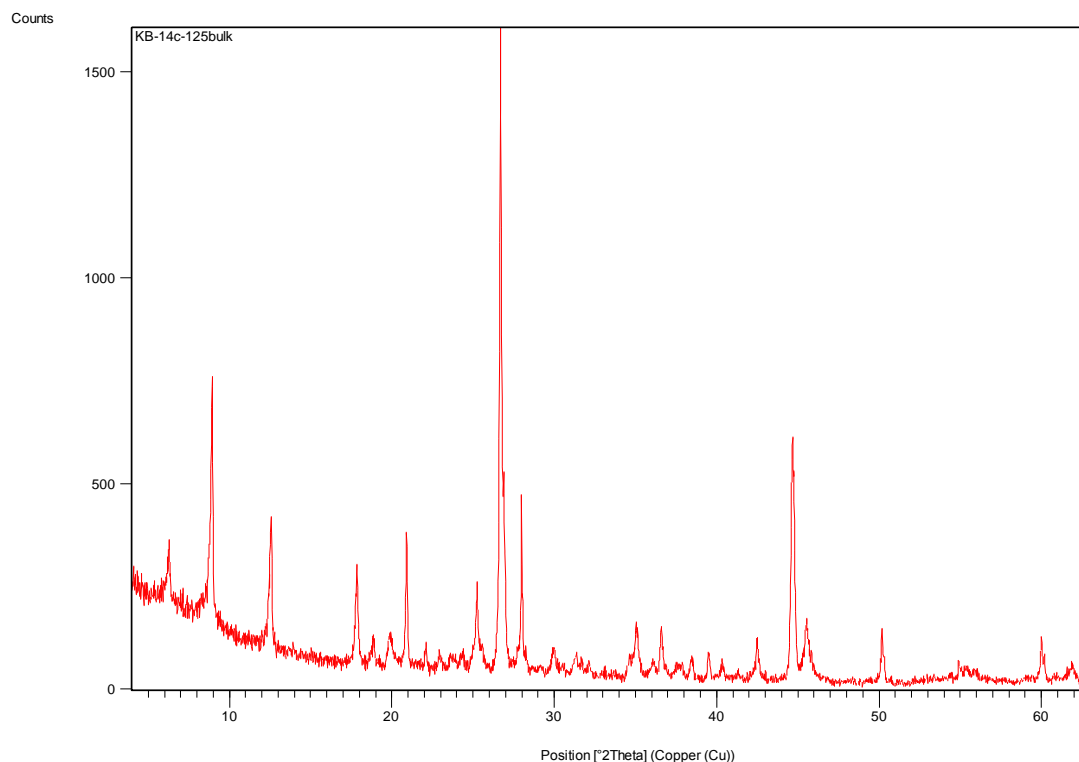


Slika 3.17: Rendgenogram ukupnog mineralnog sastava uzorka KB14b.

Tablica 3.9: Rendgenografski podaci za uzorak KB14c.

<b>°2θ</b>	<b>d (Å)</b>	<b>I<sub>rel.</sub> (%)</b>	<b>Mineral</b>
6.2835	14.06645	9.36	klinoklor
8.9368	9.89528	39.56	ilit
12.5770	7.03831	20.73	klinoklor
17.8652	4.96505	14.43	ilit
18.8748	4.70170	3.74	klinoklor
19.8688	4.46867	4.50	ilit
20.9126	4.24792	20.97	kvarc
22.0876	4.02453	3.40	albit
22.9613	3.87333	2.04	ilit
24.4023	3.64777	1.92	albit
25.2440	3.52802	13.51	klinoklor
26.6826	3.34099	100.00	kvarc
26.8972	3.31482	30.51	ilit
27.9797	3.18899	20.88	albit
29.9770	2.98091	3.27	ilit
31.2798	2.85966	2.54	albit
35.0748	2.55846	7.12	klinoklor
36.0699	2.49013	2.03	ilit
36.5827	2.45639	7.05	kvarc
37.8183	2.37893	1.90	klinoklor
38.4896	2.33897	2.96	Al-nosač
39.5234	2.28014	3.93	kvarc
40.3504	2.23530	2.64	kvarc
42.4750	2.12828	6.98	kvarc
44.6527	2.02941	35.58	Al-nosač
45.5124	1.99306	9.04	ilit
50.1772	1.81816	8.82	kvarc
54.9562	1.67083	2.35	kvarc
59.9933	1.54203	6.29	kvarc
61.8796	1.49824	2.16	ilit





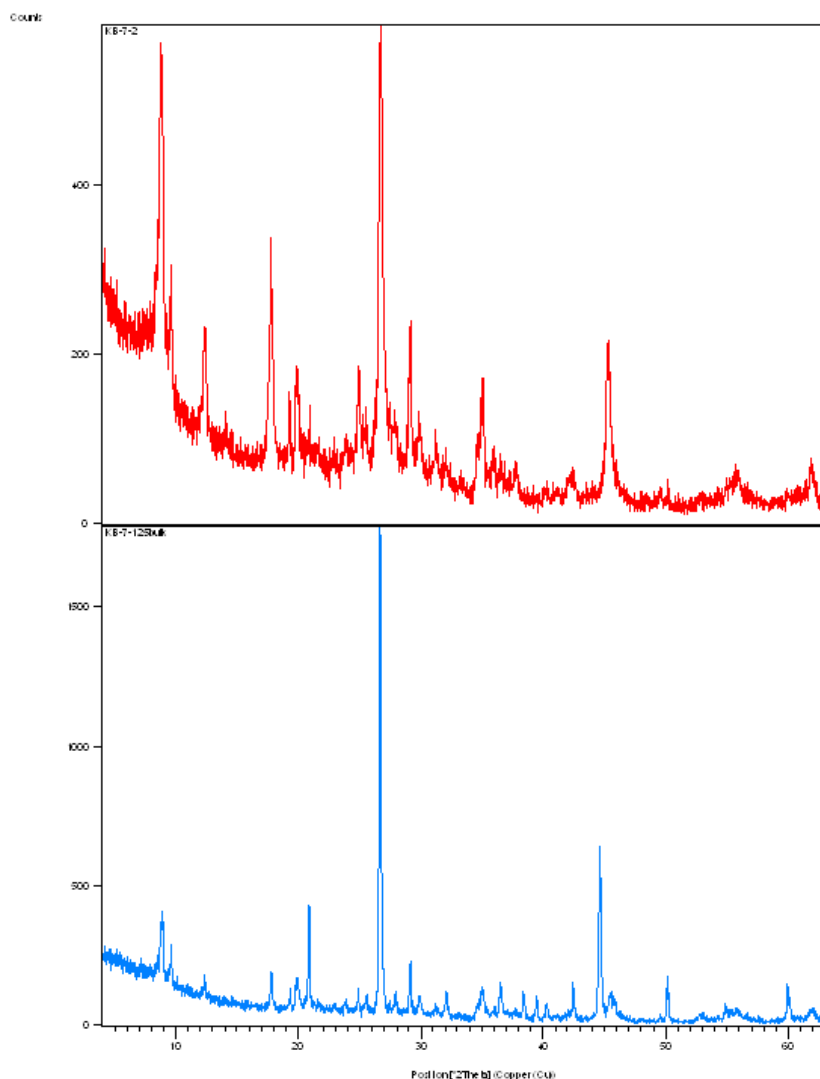
Slika 3.18: Rendgenogram ukupnog mineralnog sastava uzorka KB14c.

### 3.4.2 Frakcija manja od 2 $\mu\text{m}$

#### 3.4.2.1 Neorijentirani preparati

Da bi se odredili minerali koji uz minerale glina zaostaju u sitnoj frakciji, snimljeni su neorijentirani preparati frakcije  $<2\mu\text{m}$ .

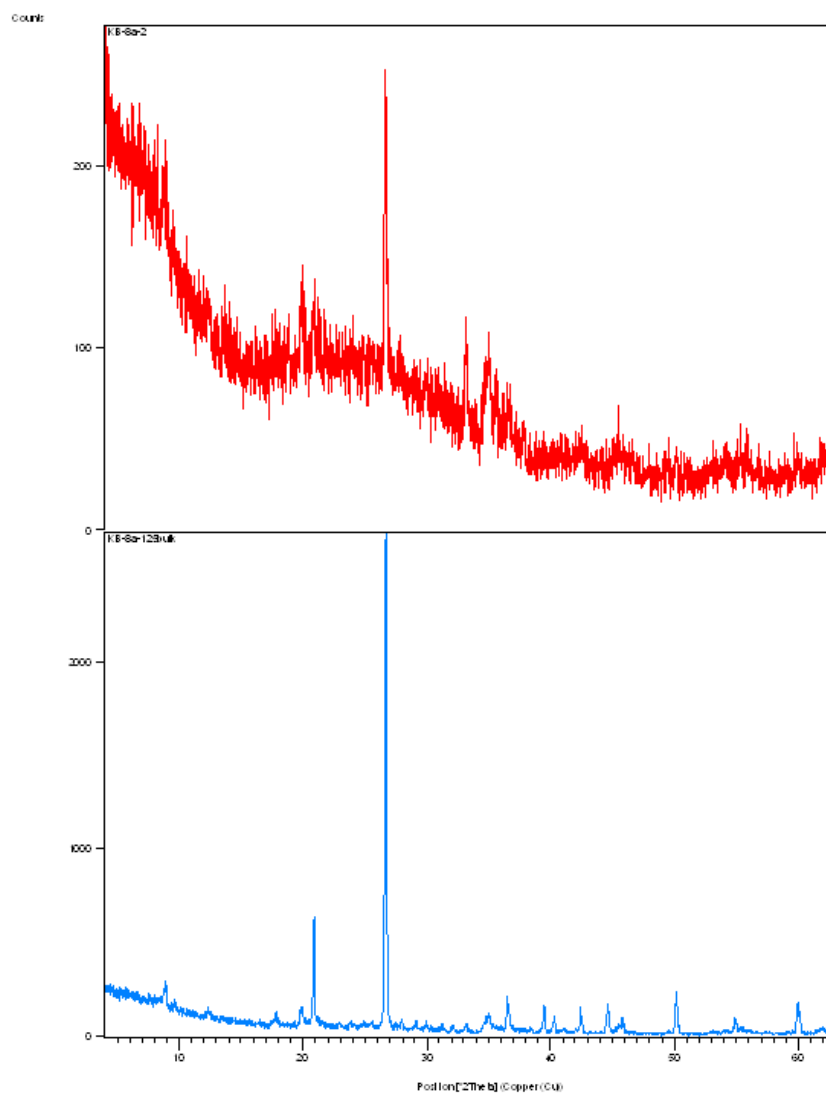
Na Slici 3.19 uspoređeni su rendgenogrami cjelokupnog uzorka KB7 i frakcije tog uzorka  $<2\mu\text{m}$ . Može se uočiti da se refleks kvarca na  $26,67^\circ 2\theta$  ( $d=3,34 \text{ \AA}$ ) smanjio, a onaj na  $20,87^\circ 2\theta$  ( $d=4,26 \text{ \AA}$ ) je nestao. Iako manjeg intenziteta, difrakcijski maksimumi kvarca i dalje su prisutni što znači da malo kvarca zaostaje u frakciji  $<2 \mu\text{m}$ .



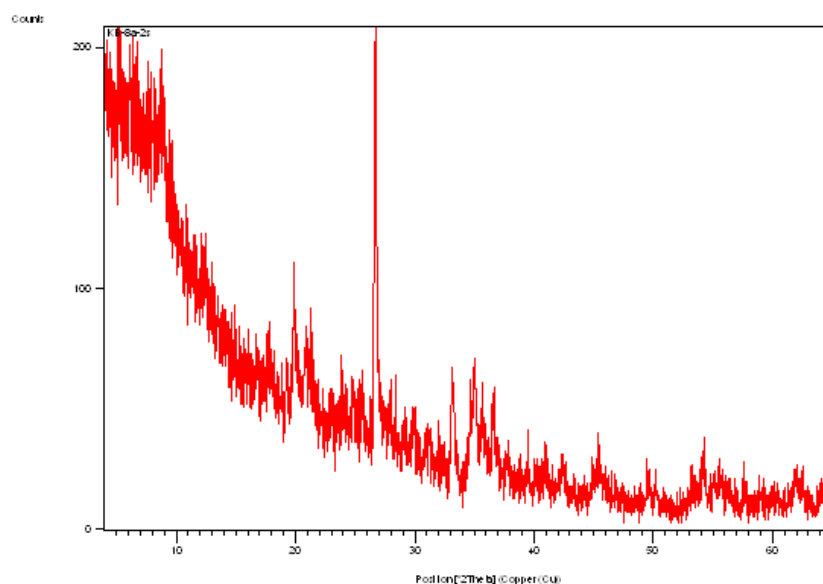
Slika 3.19: Usporedba rendgenograma cjelokupnog uzorka KB7 (dolje) i frakcije  $<2\mu\text{m}$  (gore).

Zbog male količine uzorka KB8a frakcije  $<2\mu\text{m}$ , uzorak je snimljen i rotator (*spinner*) nosačem koji je rotirao za vrijeme snimanja da bi se reducirala nehomogenost površine uzorka i povećao broj snimljenih čestica (Slika 3.21).

Difrakcijski maksimumi u frakciji  $<2\mu\text{m}$  koja je snimljena spinner nosačem tek su nešto izraženiji u odnosu na onu koja je snimljena stacionarnim nosačem, a difrakcijski maksimum kvarca na  $20,87^\circ 2\theta$  ( $d=4,26 \text{ \AA}$ ) gotovo je nestao.

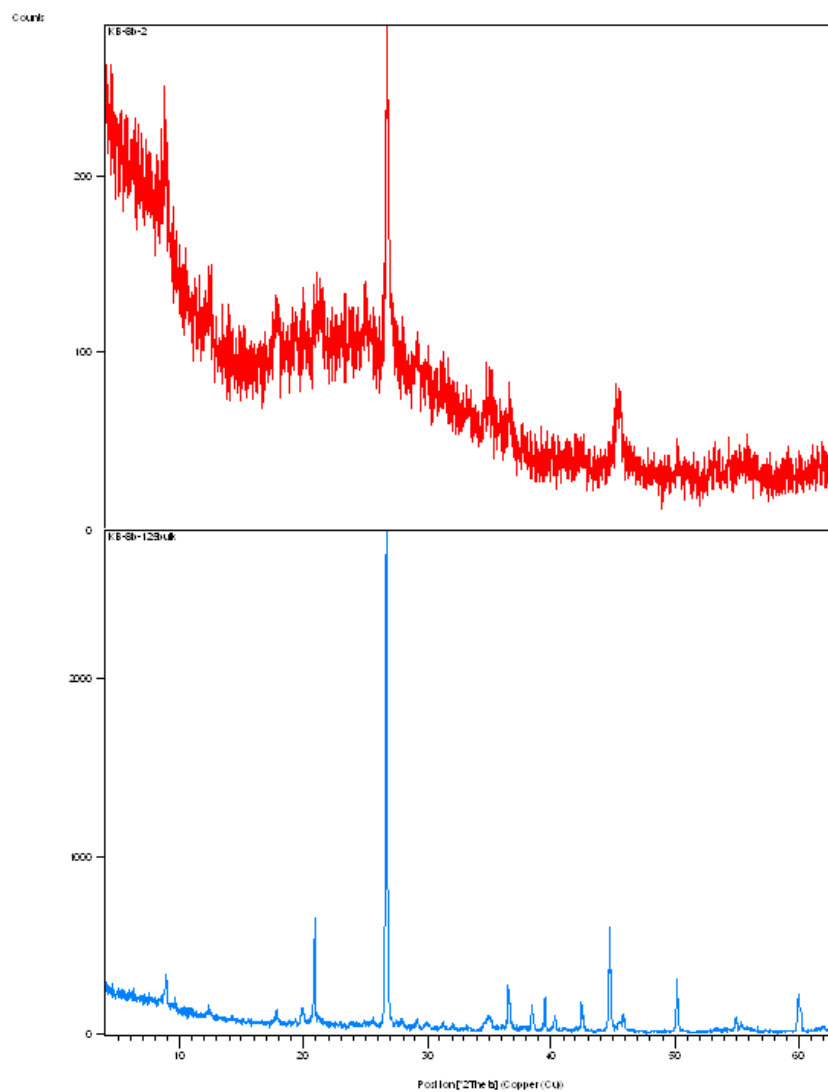


Slika 3.20: Usporedba rendgenograma cjelokupnog uzorka KB8a (dolje) i frakcije  $<2\mu\text{m}$  (gore).

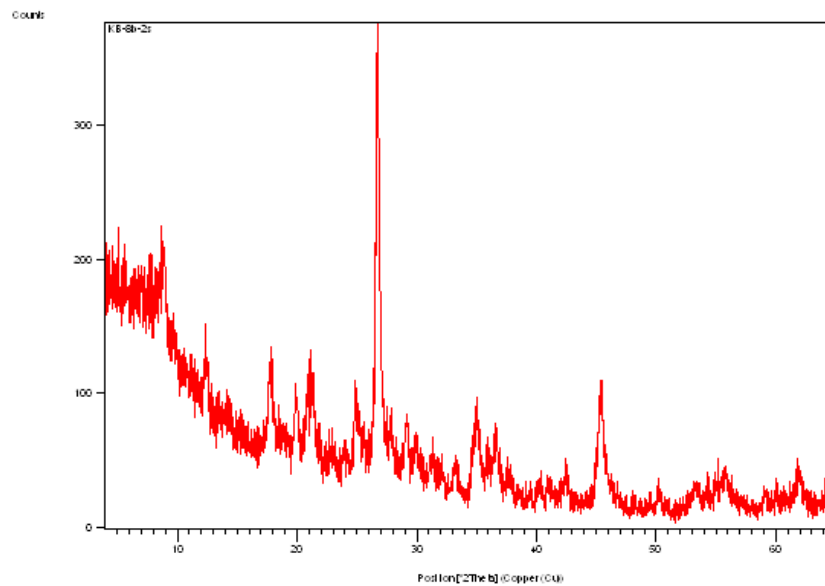


Slika 3.21: Rendgenogram uzorka 8a frakcije  $<2\mu\text{m}$  snimljen rotator (*spinner*) nosačem.

Rendgenogram uzorka KB8b dosta je sličan onome uzorka KB8a s obzirom da su uzorkovani na istom mjestu, ali na različitoj dubini profila (Slika 3.22 i Slika 3.23). Frakcija  $<2\mu\text{m}$  tog uzorka također je snimljena rotator (*spinner*) nosačem čime su difrakcijski maksimumi postali mnogo izraženiji (Slika 3.28). Difrakcijski maksimumi kvarca na  $20,87^\circ 2\theta$  ( $d=4,26 \text{ \AA}$ ) i  $26,66^\circ 2\theta$  ( $d=3,34 \text{ \AA}$ ) značajno su se smanjili.

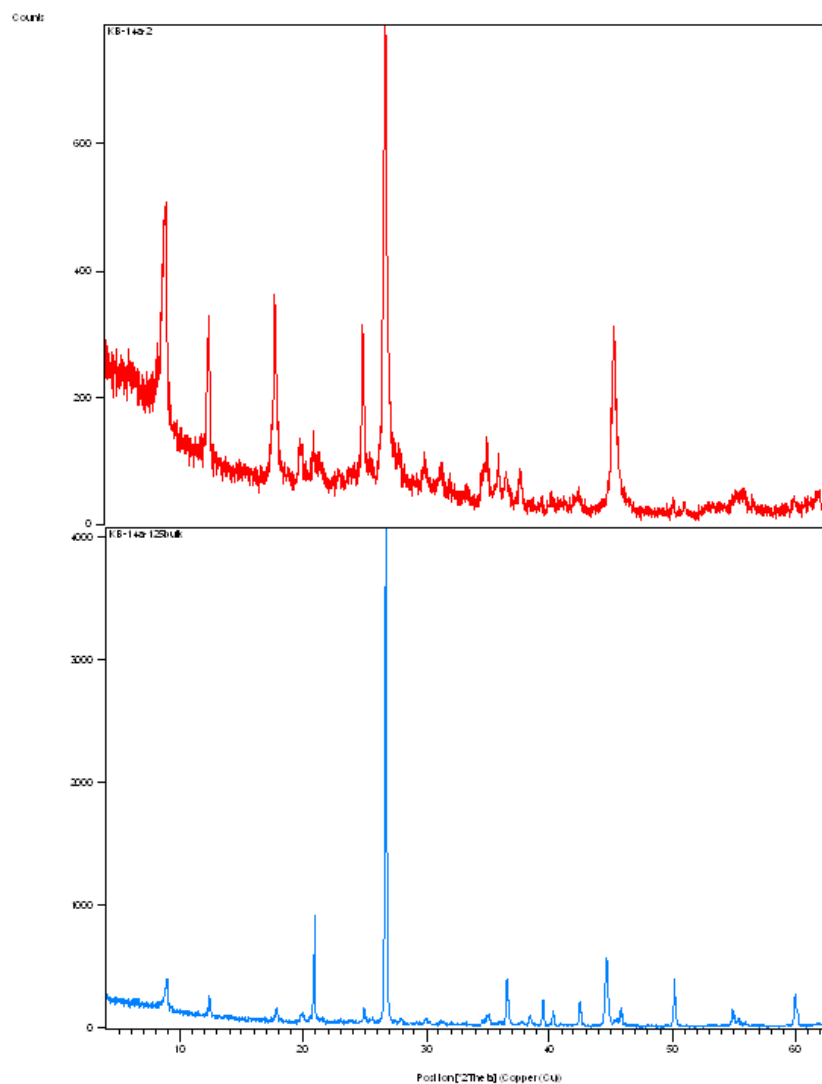


Slika 3.22: Usporedba rendgenograma cjelokupnog uzorka KB8b (dolje) i frakcije  $<2\mu\text{m}$  (gore).



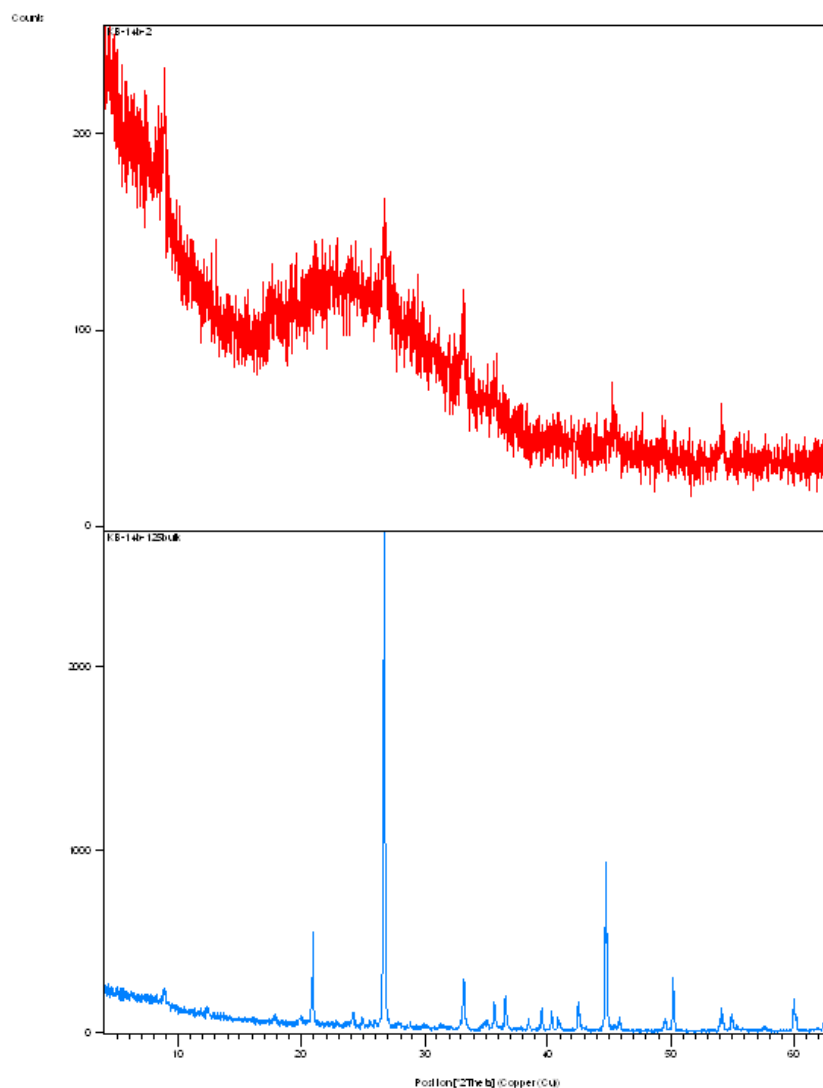
Slika 3.23: Rendgenogram uzorka 8b frakcije  $<2\mu\text{m}$  snimljen rotator (*spinner*) nosačem.

U uzorku KB14a difrakcijski maksimumi kvarca ( $20,91^\circ 2\theta$ ,  $26,68^\circ 2\theta$ ,  $36,57^\circ 2\theta$ ,  $50,3^\circ 2\theta$ ) također su se smanjili na difraktogramu frakcije  $<2\mu\text{m}$  (Slika 3.24).



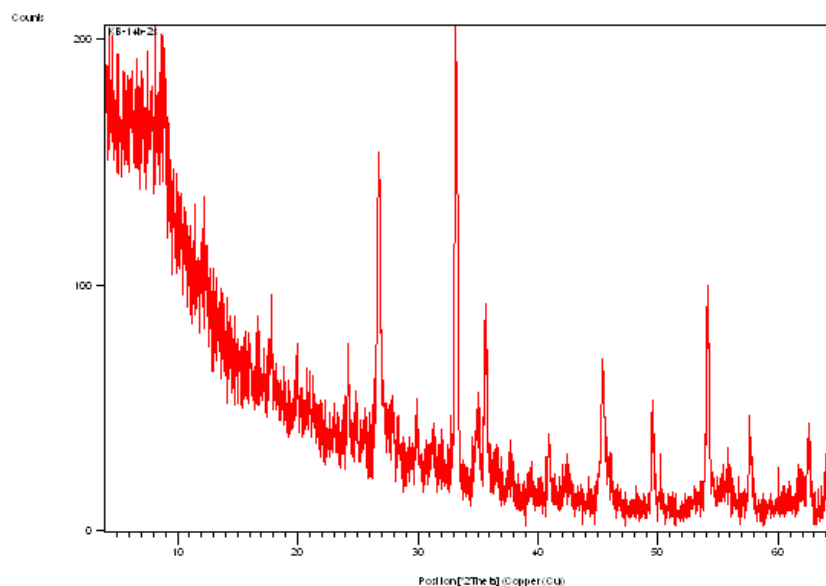
Slika 3.24: Usporedba rendgenograma cjelokupnog uzorka KB14a (dolje) i frakcije <2μm (gore).

Frakcija  $<2\mu\text{m}$  uzorka KB14b također je snimljena rotator (*spinner*) nosačem (Slika 3.26). Može se primijetiti da su pikovi mnogo izraženiji u odnosu difraktogram snimljen stacionarnim nosačem (Slika 3.25). Kao i kod drugih uzoraka, difrakcijski maksimumi kvarca su se smanjili, ali kvarc još uvijek zaostaje u frakciji  $<2\mu\text{m}$ .



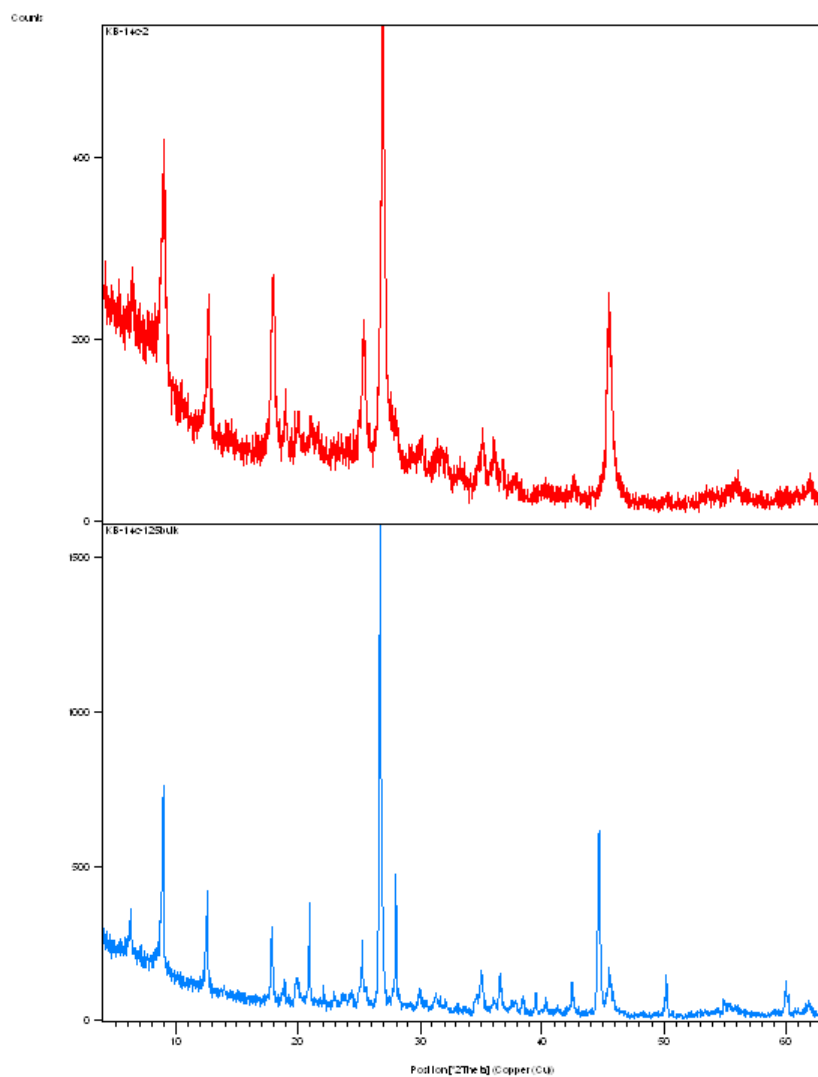
Slika 3.25: Usporedba rendgenograma cjelokupnog uzorka KB14b (dolje) i frakcije  $<2\mu\text{m}$  (gore).





Slika 3.26: Rendgenogram uzorka 14b frakcije  $<2\mu\text{m}$  snimljen rotator (*spinner*) nosačem.

U uzorku KB14c (Slika 3.27) na difraktogramu frakcije  $<2\mu\text{m}$  povećao se intenzitet klinoklora na mjestu  $6,28^\circ 2\theta$  ( $d=14,07 \text{ \AA}$ ). Difrakcijski maksimumi kvarca na položajima  $20,91^\circ 2\theta$  ( $d=4,25 \text{ \AA}$ ),  $26,68^\circ 2\theta$  ( $d=3,34 \text{ \AA}$ ) i  $36,58^\circ 2\theta$  ( $d=2,46 \text{ \AA}$ ) su se smanjili.



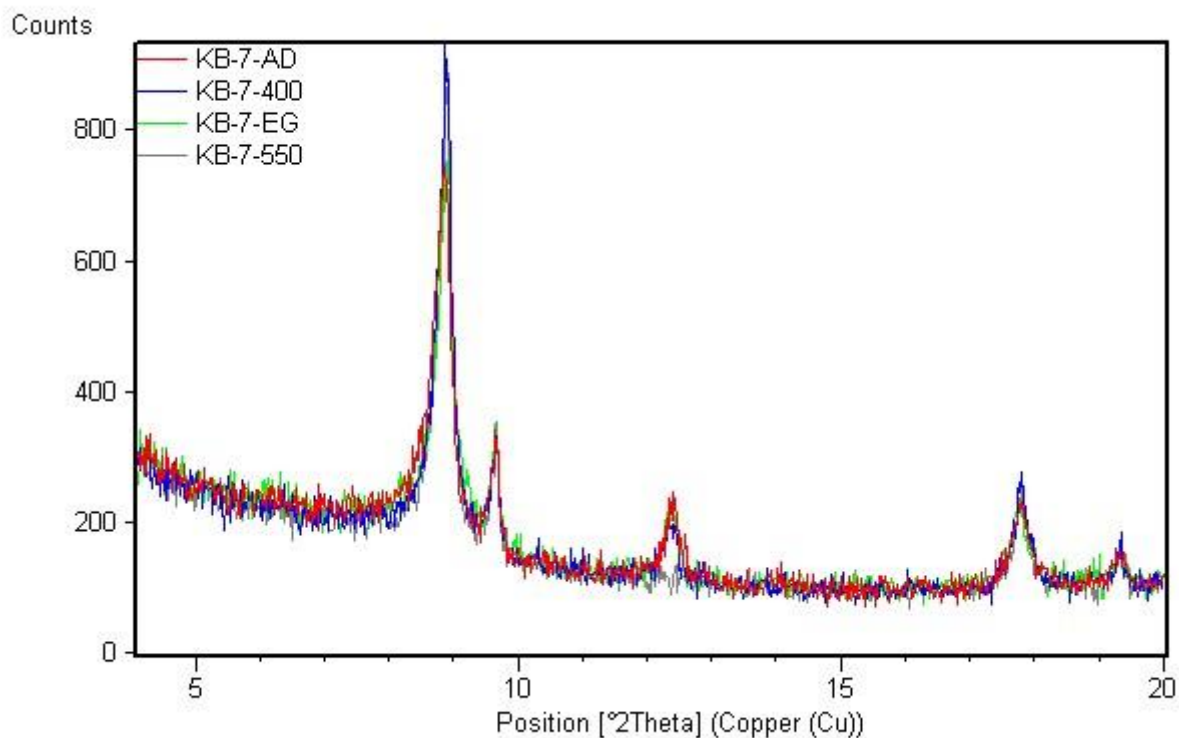
Slika 3.27: Usporedba rendgenograma cjelokupnog uzorka KB14c (dolje) i frakcije  $<2\mu\text{m}$  (gore).

### 3.4.2.2. Orijentirani preparati

Rezultati rendgenske difrakcijske analize na orijentiranim preparatima frakcije  $<2\ \mu\text{m}$  prikazani su usporednim rendgenogramima preparata sušenih na zraku (*air dried*-ad), tretiranih etilen-glikolom (eg) te žarenih na  $400^{\circ}\text{C}$  i  $550^{\circ}\text{C}$ . Uzorci su snimljeni u rasponu od  $4\text{--}20\ ^{\circ}2\theta$  (Slike 3.33 do 3.38).

Kod orijentiranih preparata bazalni refleksi koji su karakteristični za pojedine grupe bit će zbog preferirane orijentacije pojačani u odnosu na rendgenograme ukupnog uzorka. Osim u uzorcima KB14a i KB14c, nakon tretmana uzoraka etilen-glikolom na rendgenogramima nema pomicanja difrakcijskih maksimuma na bazalnim mrežnim ravninama minerala glina prema nižim stupnjevima  $2\theta$  (i višim  $d$  vrijednostima) te obrnuto nakon žarenja. S obzirom da u većini uzoraka nema pomaka difrakcijskih maksimuma, može se zaključiti da u njima nema smektita. U svim uzorcima zagrijavanjem na  $400^{\circ}\text{C}$  dolazi do porasta oštine prvih difrakcijskih maksimumi ilita.

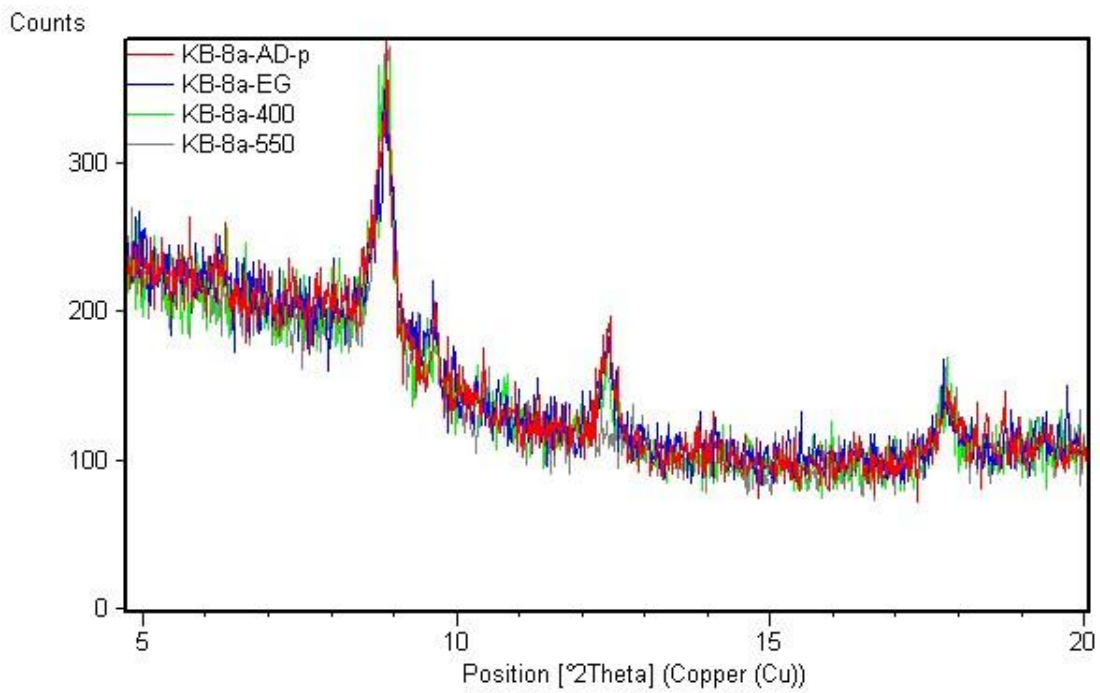
U uzorku KB7 difrakcijski maksimum na položaju  $8,89^{\circ}2\theta$  ( $d=9,94\ \text{\AA}$ ) ne mijenja se tijekom zasićenja etilen-glikolom i žarenja što ukazuje na prisutnost ilita (Slika 3.28). Difrakcijski maksimum na  $17,82^{\circ}2\theta$  ( $d=4,98\ \text{\AA}$ ) također ostaje nepromijenjen i to je vjerojatno refleks 002 ilita. Difrakcijski maksimum na položaju  $12,36^{\circ}2\theta$  ( $d=7,16\ \text{\AA}$ ) ostaje nepromijenjen nakon zasićenja etilen-glikolom i žarenja na  $400^{\circ}\text{C}$ , a nestaje nakon žarenja na  $550^{\circ}\text{C}$  što ukazuje na prisutnost kaolinita.



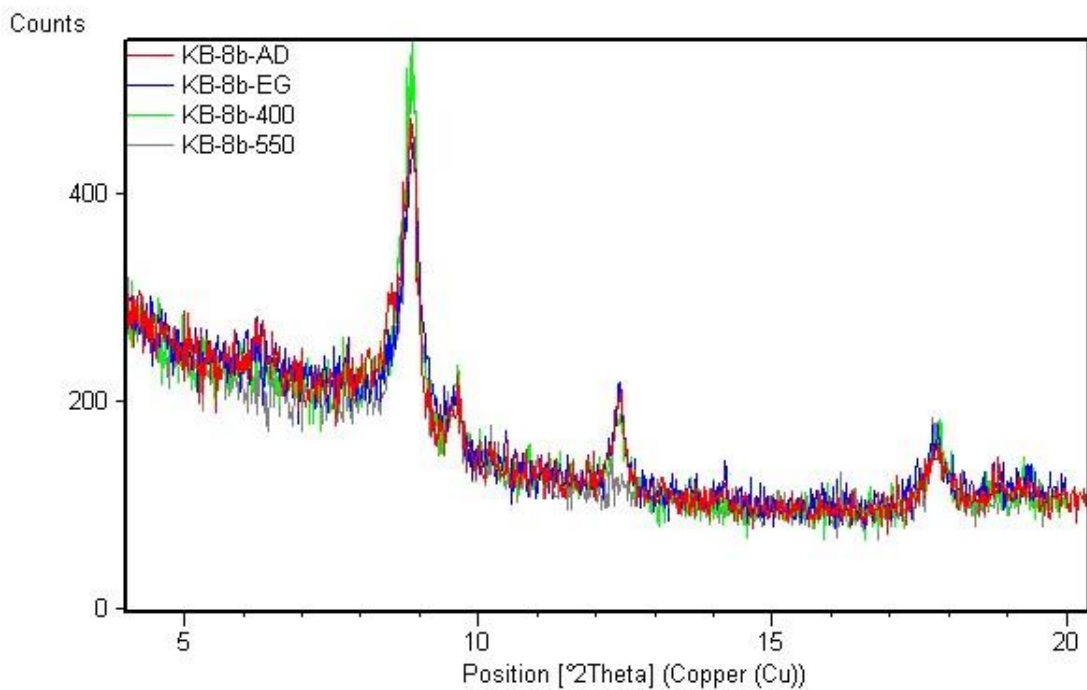
Slika 3.28: Usporedni prikaz difraktograma orijentiranog preparata uzorka KB7 snimljenog na frakciji  $<2\mu\text{m}$ .

U uzorcima KB8a i KB8b (Slike 3.29 i 3.30) difrakcijski maksimum na položaju  $8,88^\circ 2\theta$  ( $d=9,95 \text{ \AA}$ ) također se ne mijenja tijekom zasićenja etilen-glikolom i žarenja što ukazuje na prisutnost ilita i muskovita. U uzorku KB8b taj difrakcijski maksimum ima mnogo veći intenzitet u odnosu na difrakcijski maksimum na istom položaju u uzorku KB8a koji je uzorkovan na istom mjestu kao i uzorak KB8a, samo na manjoj dubini profila tla.

Difrakcijski maksimumi na  $17,82^\circ 2\theta$  ( $d=4,98 \text{ \AA}$ ) u oba uzorka također ostaju nepromijenjeni što je vjerojatno refleksi 002 ilita, a difrakcijski maksimum na položaju  $12,42^\circ 2\theta$  ( $d=7,13 \text{ \AA}$ ) ostaje nepromijenjen nakon zasićenja etilen-glikolom i žarenja na  $400^\circ\text{C}$  te nestaje nakon žarenja na  $550^\circ\text{C}$  što ukazuje na prisutnost kaolinita.



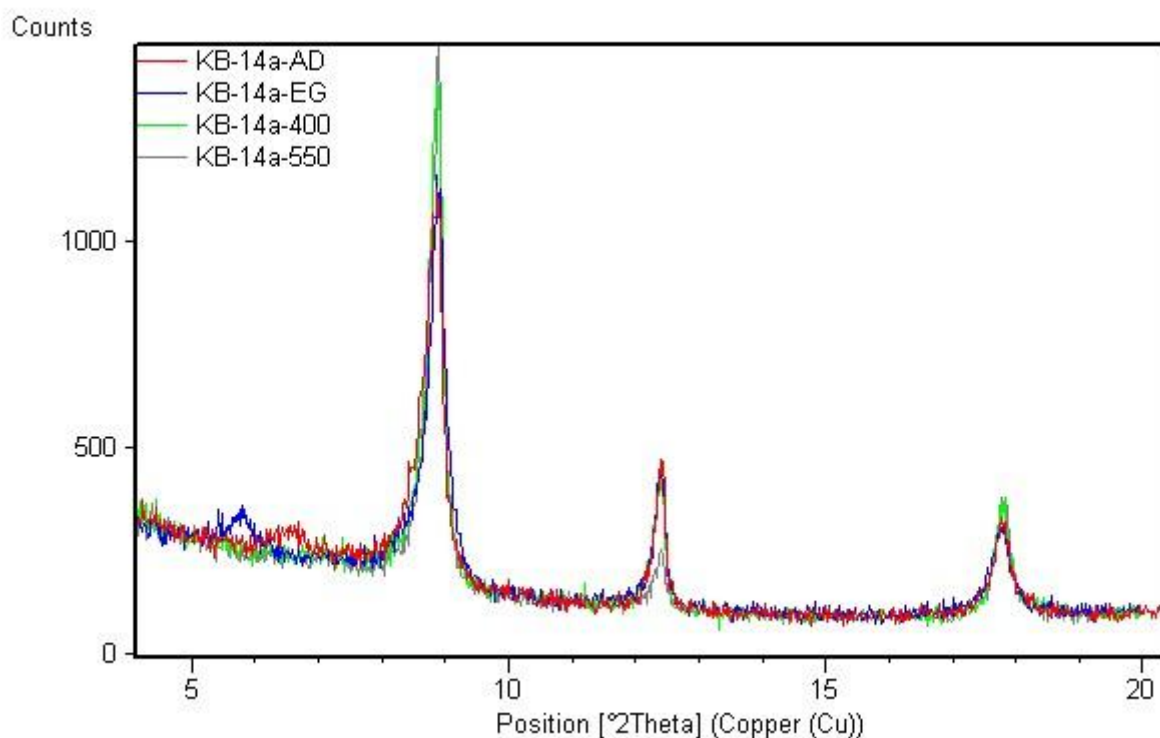
Slika 3.29: Usporedni prikaz difraktograma orijentiranog preparata uzorka KB8a snimljenog na frakciji  $<2\mu\text{m}$ .



Slika 3.30: Usporedni prikaz difraktograma orijentiranog preparata uzorka KB8b snimljenog na frakciji  $<2\mu\text{m}$ .

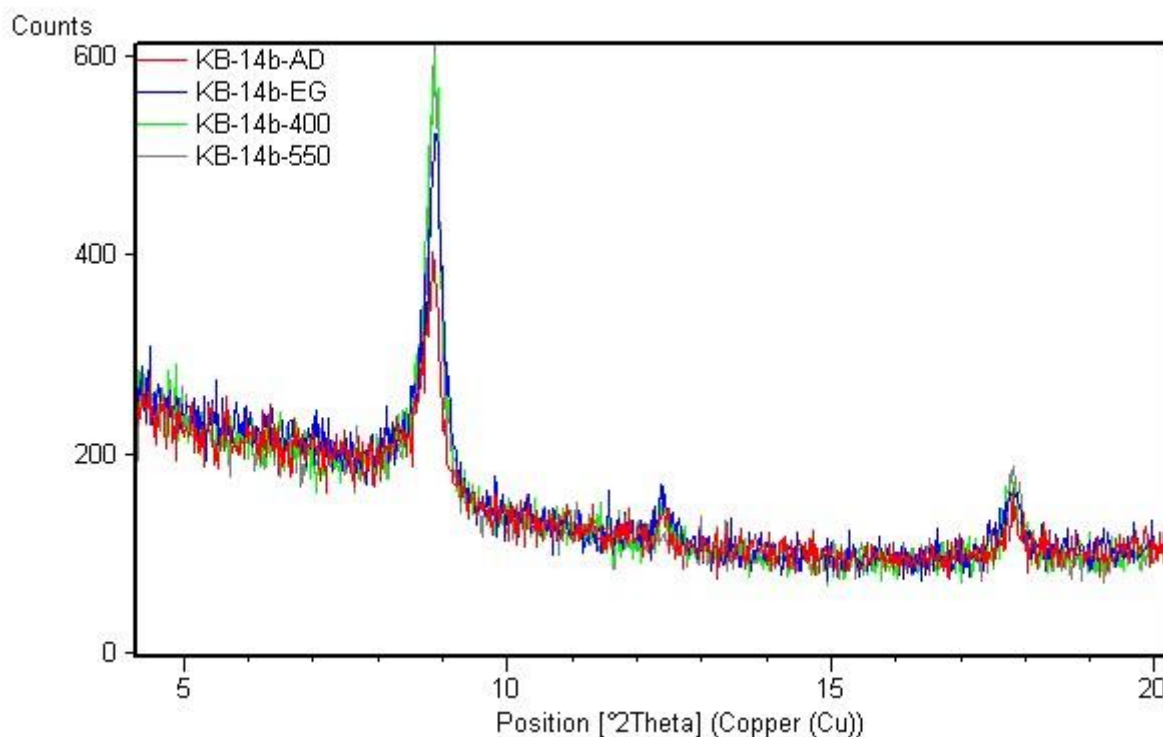
U uzorcima KB14a i KB14c (Slike 3.31 i 3.33) može se prilikom bubrenja etilen-glikolom uočiti pomicanje difrakcijskih maksimuma (001) prema nižim stupnjevima  $2\theta$  (i većim  $d$  vrijednostima), a nakon žarenja situacija je obrnuta. To pokazuje da u uzorcima ima manja količina bubrećih glina (smektita ili vermikulita) koje bubre nakon tretmana etilen-glikolom pri čemu im se povećava međurežni razmak, a smanjuje se nakon žarenja.

U navedenim uzorcima difrakcijski maksimum na položaju  $12,58^\circ 2\theta$  ( $d=7,04 \text{ \AA}$ ) ostaje nepromijenjen nakon zasićenja etilen-glikolom i žarenja na  $400^\circ\text{C}$  što pretpostavlja prisutnost kaolinita. Međutim, refleks je i dalje prisutan nakon žarenja na  $550^\circ\text{C}$  što ukazuje na moguću prisutnost serpentina u uzorcima

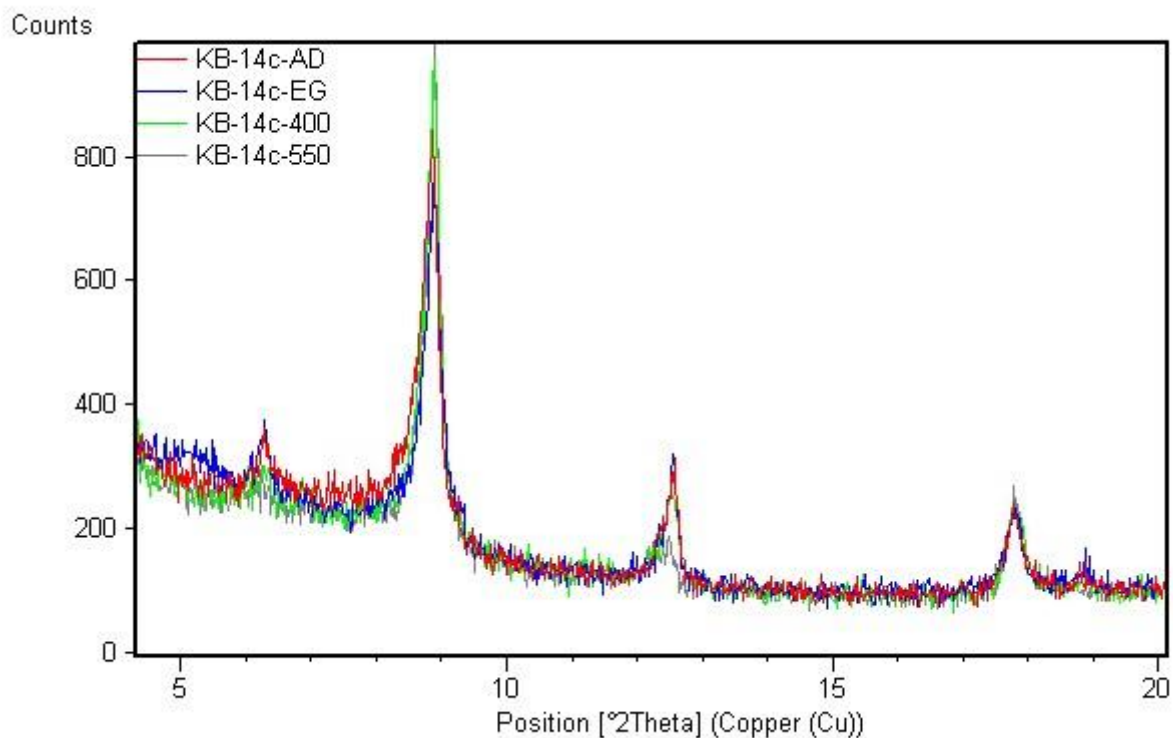


Slika 3.31: Usporedni prikaz difraktograma orijentiranog preparata uzorka KB14a snimljenog na frakciji  $<2\mu\text{m}$ .

Uzorak KB14b uzorkovan na istoj lokaciji kao i uzorci KB14a i KB14c, ali se radi o drugom profilu i u njemu nema prisutnih smektitnih glina, odnosno, ne dolazi do pomaka difrakcijskih maksimuma nakon bubrenja etilen-glikolom i žarenja na 400°C i 550°C (Slika 3.32). Zbog prisutnog hematita u uzorku, na tom je rendgenogramu povišen *background*. U uzorku su još prisutni muskovit i moguće ilit te kaolinit na  $12,48^\circ 2\theta$  ( $d=7,09 \text{ \AA}$ ).



Slika 3.32: Usporedni prikaz difraktograma orijentiranog preparata uzorka KB14b snimljenog na frakciji  $<2\mu\text{m}$ .



Slika 3.33: Usporedni prikaz difraktograma orijentiranog preparata uzorka KB14c snimljenog na frakciji  $<2\mu\text{m}$ .

### 3.4.3 Küblerov indeks

Indeksi kristaliniteta ilita koji odgovaraju poluširini difrakcijskog maksimuma 001 ilita izmjereni su u rasponu  $0,265^{\circ}2\theta$  i  $0,402^{\circ}2\theta$ . Nestandardizirane vrijednosti kristaliniteta ilita za uzorke KB7, KB8a, KB8b, KB14a, KB14b i KB14c iznosile su redom  $KI_{KB7}=0,402^{\circ}2\theta$ ,  $KI_{KB8a}=0,265^{\circ}2\theta$ ,  $KI_{KB8b}=0,338^{\circ}2\theta$ ,  $KI_{KB14a}=0,36^{\circ}2\theta$ ,  $KI_{KB14b}=0,291^{\circ}2\theta$  i  $KI_{KB14c}=0,296^{\circ}2\theta$ . Svi uzorci prema Kübleru (1967) pripadaju području anhizone ( $200^{\circ}\text{C}$ - $300^{\circ}\text{C}$ ), odnosno zoni vrlo niskog metamorfizma koja ima KI vrijednosti između  $0,25^{\circ}2\theta$  i  $0,42^{\circ}2\theta$ .



### 3.5. Rezultati mjerenja kapaciteta izmjene kationa

Kapacitet izmjene kation izmjeren je na najsitnijoj prosijanoj frakciji ( $<125\ \mu\text{m}$ ) i vrijednosti se kreću između 3,1 meq/100g i 10,7 meq/100g (Tablica 3.10). Nizak kapacitet kationske zamjene u uzorcima pokazuje da oni sadrže kaolinit čiji je CEC 5-15 meq/100g i, eventualno, ilit (15-40 meq/100g) dok je kapacitet kationske izmjene smektita (85-110 meq/100g) mnogo viši.

Tablica 3.10: Kapacitet kationske izmjene (meq/100g)

Uzorak	CEC (meq/100g)
KB7	4,6
KB8a	10,7
KB8b	8,3
KB14a	3,7
KB14b	3,1
KB14c	7,4

### 3.6. Rezultati statističke obrade podataka

#### 3.6.1. Korelacijska analiza

Rezultati korelacijske analize prikazani su u Tablicama P1a-P1c i Tablicama P2a-P2c, u prilogima. Korelacijska analiza napravljena je za ekstrahirani sadržaj elemenata po fazama sekvencijske ekstrakcije za svaku lokaciju posebno.

Rezultat korelacijske analize ispitivanih elemenata na lokaciji Vlačić i pokazuju da:

- mangan i željezo u prvom i drugom koraku sekvencijske ekstrakcijske analize pozitivno koreliraju s dubinom
- trenutna ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) i izmjenjiva kiselost ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$ ) međusobno značajno pozitivno koreliraju
- mangan u prvom i drugom koraku sekvencijske ekstrakcijske analize negativno korelira s pH, a u trećem koraku krom pozitivno korelira s pH
- u prvom koraku sekvencijske ekstrakcijske analize slabo pozitivno koreliraju željezo i mangan
- u drugom koraku sekvencijske ekstrakcijske analize pozitivno koreliraju nikal i krom te željezo i mangan
- u četvrtom koraku sekvencijske ekstrakcijske analize pozitivno koreliraju željezo i mangan
- u petom koraku sekvencijske ekstrakcijske analize pozitivno koreliraju nikal i bakar, nikal i željezo te bakar i željezo
- u ukupnom udjelu elemenata pozitivno koreliraju nikal i bakar.

Rezultat korelacijske analize ispitivanih elemenata na lokaciji Sveta Barbara i pokazuju da:

- mangan u petom koraku sekvencijske ekstrakcijske analize negativno korelira s dubinom
- izmjenjiva kiselost ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$ ) negativno korelira s cinkom u prvom koraku sekvencijske ekstrakcijske analize i pozitivno s manganom u drugom koraku sekvencijske ekstrakcijske analize
- u drugom koraku sekvencijske ekstrakcijske analize pozitivno koreliraju krom i željezo

- ### 3.6.2 Klasterska analiza

Slika 3.34: Rezultati klasterske analize.

## 4. Rasprava

Rudno ležište u Rudama i njegovo jalovište mogu zbog sideritne, hematitne i sulfidne rude biti izvor mnogih potencijalno toksičnih metala u tlu, a s obzirom da navedene rude nisu stabilne u površinskim uvjetima niskog tlaka i temperature, bilo je potrebno analizirati geokemijska i mineraloška svojstva jalovišta i njihov utjecaj na okoliš i sastav tla.

### 4.1. Ukupni sadržaj elemenata

Ukupni sadržaj ekstrahiranih elemenata u ovom je radu definiran kao zbroj elemenata ekstrahiranih u pet ekstrakcijskih faza. Ukupna koncentracija elemenata koja se dobije na ovaj način često se smatra „pseudo-ukupnom“ jer se silikati samo djelomično ekstrahiraju tijekom postupka ekstrakcije. Međutim, Sakan (2010) smatra da su ekstrahirane količine metala u svih pet faza sekvencijske ekstrakcije vrlo bliske ukupnoj količini elemenata u tlu.

Maseni udjeli svih elemenata u uzorcima kreću se unutar vrijednosti za te elemente u tlima Središnje Hrvatske (usp. Halamić & Miko, 2009) dok su srednje vrijednosti (medijani) mangana i željeza na obje lokacije te bakra na jalovištu Vlašić znatno iznad srednjih vrijednosti za te elemente u tlima Središnje Hrvatske (Tablica 4.1).

Tablica 4.1: Koncentracija elemenata u tlima na jalovištima Vlašić i Sveta Barbara te na području Središnje Hrvatske

ppm	Vlašić			Sveta Barbara			Središnja Hrvatska*		
	Min.	Maks.	Medijan	Min.	Maks.	Medijan	Min.	Maks.	Medijan
Pb	11	44	28	29	46	35	14	217	27
Ni	26	82	35	17	44	23	12	427	33
Mn	1771	2700	2158	276	2271	1329	131	5619	551
Cu	21	220	45	14	45	14	3	248	19
Fe	28830	46547	36751	21600	50898	40016	6000	69400	29600
Cr	5	19	8	5	18	8	28	524	74
Zn	37	192	45	47	49	49	28	477	73

\* Uvršteni su podaci iz Geokemijskog atlasa Republike Hrvatske (Halamić & Miko, 2009)

Usporedi li se prosječni maseni udjeli istraživanih elemenata s prosječnim udjelom tih elemenata u Zemljinoj kori prema Krauskopfu (1967) i Christyju (2015), može se zaključiti da je sadržaj olova i mangana na obje lokacije te cinka na lokaciji Sveta Barbara znatno viši od njihovih prosječnih vrijednosti u Zemljinoj kori (Tablica 4.2). Takve anomalne vrijednosti mogu ukazivati na prisustvo rudnih minerala u uzorcima.

Tablica 4.2: Ukupni maseni udio elemenata na jalovištima Vlašić i Sveta Barbara i u Zemljinoj kori prema Krauskopfu (1967) i Christyju (2015).

	$\bar{x}$ Vlašić	$\bar{x}$ Barbara	Krauskopf	Christy
Pb	26,2	36,7	12,5	14
Ni	40,4	28,1	75	84
Mn	2177,1	1291,9	950	950
Cu	62,5	24,3	55	60
Fe	37071,4	37504,7	56000	56300
Cr	8,3	10,4	100	102
Zn	59,3	167,4	70	70

Napravljena je kategorizacija uzoraka tla s obzirom na dopuštene količine teških metala da bi se utvrdilo smatra li se tlo na jalovištima Vlašić i Sveta Barbara zagađenim. Ukupni udjeli elemenata u uzorcima uspoređeni su s *Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja* (NN, 2013) koji propisuje najviše dopuštene količine nekih elemenata (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn, Cu) u tlu te određuje granične vrijednosti zagađenosti tla. Prema Pravilniku, tlo se smatra onečišćenim kada sadrži više metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih količina prikazanih u Tablici 4.3.

Tablica 4.3: Maksimalno dopuštene količine potencijalno onečišćujućih elemenata u tlu prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog tla od onečišćenja (NN, 2013).

mg/kg	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
Pjeskovito tlo	0,5	40	60	0,5	30	50	60
Praškasto-ilovasto tlo	1,0	80	90	1,0	50	100	150
Glinasto tlo	2,0	120	120	1,5	75	200	200

Stupanj onečišćenja tla izračunava se prema sljedećoj jednadžbi:

$So (\%) = \text{ukupni sadržaj teških metala u zemljištu} / \text{maksimalno dopuštena vrijednost} \times 100$ .

Prema stupanju onečišćenja, tlo se svrstava u sljedeće razrede: 1) čisto, neopterećeno zemljište do 25%; 2) zemljište povećane onečišćenosti 25-50%; 3) zemljište velike onečišćenosti 50-100%; 4) onečišćeno zemljište 100-200 %; 5) zagađeno zemljište više od 200% od graničnih vrijednosti.

S obzirom na granulometrijski sastav, svi ispitivani uzorci tla spadaju u pjeskovito tlo (Tablica P3). Prema količini ukupnih udjela elemenata u ispitivanim uzorcima tla, dobiveni su sljedeći stupnjevi onečišćenja (Tablica 4.4):

Tablica 4.4: Stupanj onečišćenosti uzoraka tla prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja

So (%)	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Zn</b>
KB2	22	100,6	48,8	13,3	75,5
KB3	57,6	167	89,3	13,5	320,3
KB4	29	108,3	165,5	23,5	90,8
KB5	35,2	178,3	63,3	18,5	114,8
KB6	30,8	102	164,3	20,5	81,3
KB7	38,4	90,3	40,8	21,8	62,2
KB8a	53,2	109	57,5	20	69,2
KB8b	53,6	121,6	55,2	19	64,5
KB9	88,4	97,3	35,2	13,3	135,8
KB10	68,2	85	39,2	19,3	67
KB11	67,2	137,6	109,7	18,8	66,5
KB12	72,8	178,6	133,2	47,8	74,3
KB13	65,8	273,3	367,83	20,3	62,8
<b><math>\bar{X}_{\text{Vlašić}}</math></b>	<b>52,5</b>	<b>134,5</b>	<b>105,4</b>	<b>20,7</b>	<b>98,8</b>
KB14a	69,8	57	23,2	11,5	78,2
KB14b	57,6	76,6	23,2	20,8	81
KB14c	92,6	147,3	75,2	46	678
<b><math>\bar{X}_{\text{Sveta Barbara}}</math></b>	<b>73,3</b>	<b>93,6</b>	<b>121,6</b>	<b>26,1</b>	<b>279,1</b>

Uzorci s najvišom razinom teških metala, većom od 200 % od graničnih vrijednosti, koji se svrstavaju u kategoriju zagađenog zemljišta su KB13 (zbog izrazito povećanog udjela Ni i Cu), KB3 (zbog povećanog udjela Zn) te KB14c (zbog 678% veće razine Zn u odnosu na granične vrijednosti). U onečišćeno zemljište spadaju KB2 (povećan Ni), KB4 (Ni i Cu), KB5 (Ni i Cu), KB6 (Ni i Cu), KB8a i KB8b (Ni), KB9 (Zn), KB11 (Ni i Cu), KB12 (Ni i Cu). Ostali uzorci spadaju u tlo povećane onečišćenosti te se ni za jedan uzorak ne može reći da je čisto i neopterećeno tlo teškim metalima.

Ako se usporede aritmetičke sredine stupnja onečišćenja tla svih uzoraka tla, može se zaključiti da je lokacija Vlašić zemljište velike onečišćenosti ( $S_o=82\%$ ), a lokacija Sveta Barbara onečišćeno zemljište (118,74%).

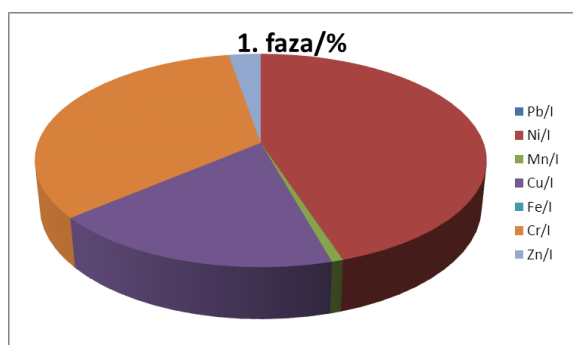
Može se pretpostaviti da je uzrok izrazito povišenog cinka u uzorcima KB3 i KB14c trošenje sfalerita i siderita (u kojem je cink sporedni element) iz jalovine podrijetlom iz rudnog ležišta.

#### **4.2. Analiza rezultata dobivenih metodom sekvencijske ekstrakcije**

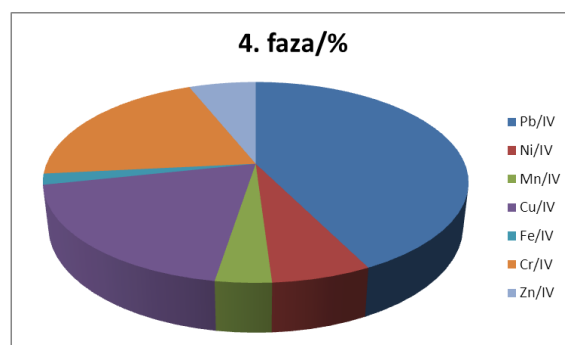
Izračunat je postotni udio oslobođenih metala po koracima sekvencijske ekstrakcije u postocima (Slike 4.1 do 4.5) i *Box and whisker* dijagrami raspodjele elemenata masenih udjela Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr i Zn po fazama sekvencijske ekstrakcije u analiziranim tlima (Slike 4.6 do 4.12) da bi se utvrdile međusobne razlike u mobilnosti među analiziranim metalima.

Sekvencijska kemijska ekstrakcija omogućuje uvid u faze koje najviše utječu na izluživost metala u prirodnim uvjetima okoliša. Ona odvaja elemente koji manjem dijelom postaju mobilni i kod manjih razlika u pH (Slika 4.2), elemente na koje utječu procesi redukcije (Mn) (Slike 4.3 i 4.8), elemente koji se oslobađaju oksidacijom organske tvari (Pb) (Slike 4.4 i 4.6) te metale koji su uglavnom vezani za rezidualnu nereaktivnu frakciju (Fe) (Slike 4.5 i 4.10).

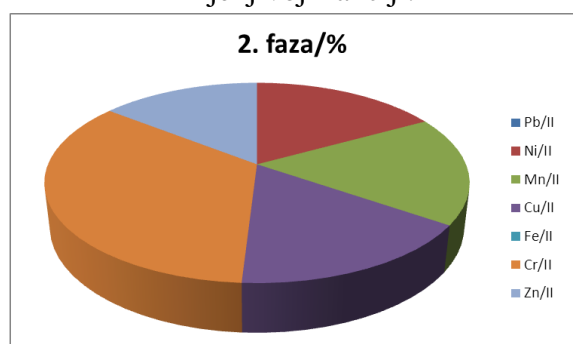
Iako sekvencijska ekstrakcija nije u potpunosti selektivna pri ekstrakciji elemenata vezanih za pojedine krute faze u tlu, ona ipak utvrđuje mobilnost elemenata uslijed promjene uvjeta u okolišu (Šparica, 2004).



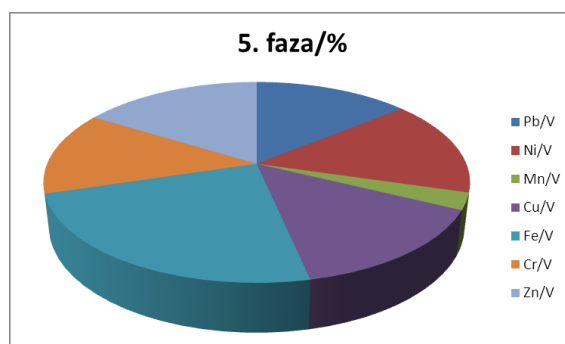
Slika 4.1: Udio oslobođenih elemenata u izmjenjivoj frakciji.



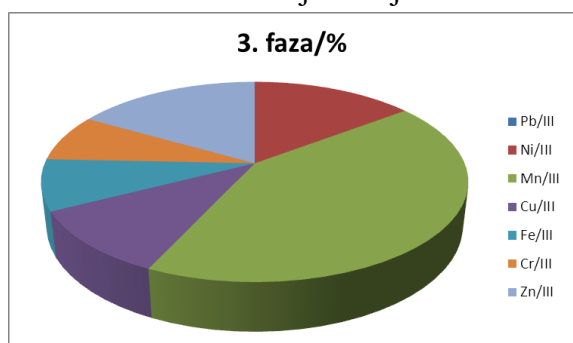
Slika 4.4: Udio oslobođenih elemenata u organskoj frakciji.



Slika 4.2: Udio oslobođenih elemenata u karbonatnoj frakciji.

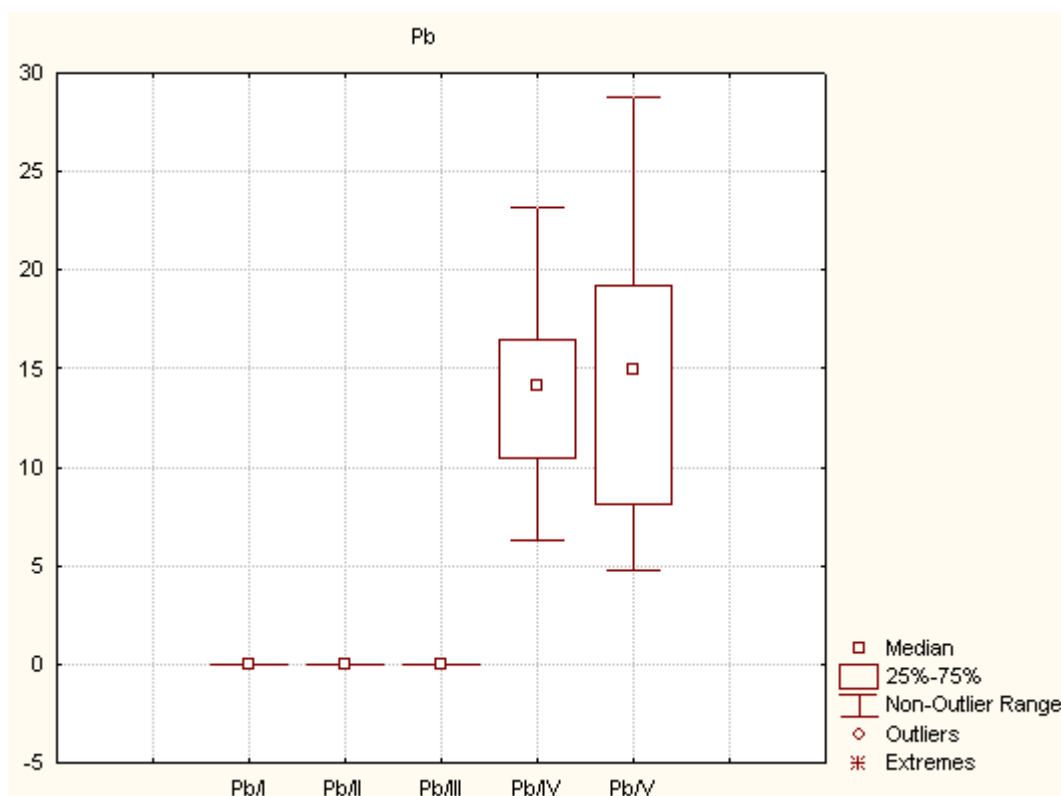


Slika 4.5: Udio oslobođenih elemenata u rezidualnoj frakciji.

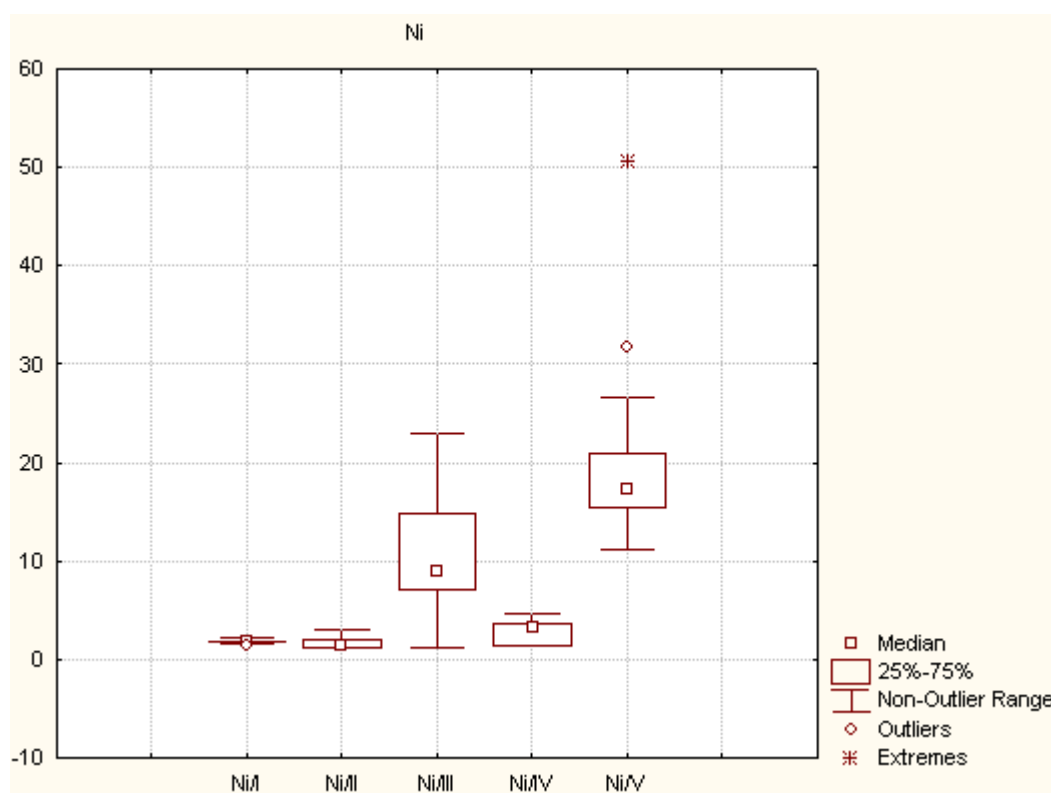


Slika 4.3: Udio oslobođenih elemenata u frakciji vezanoj za željezne i manganske okside.

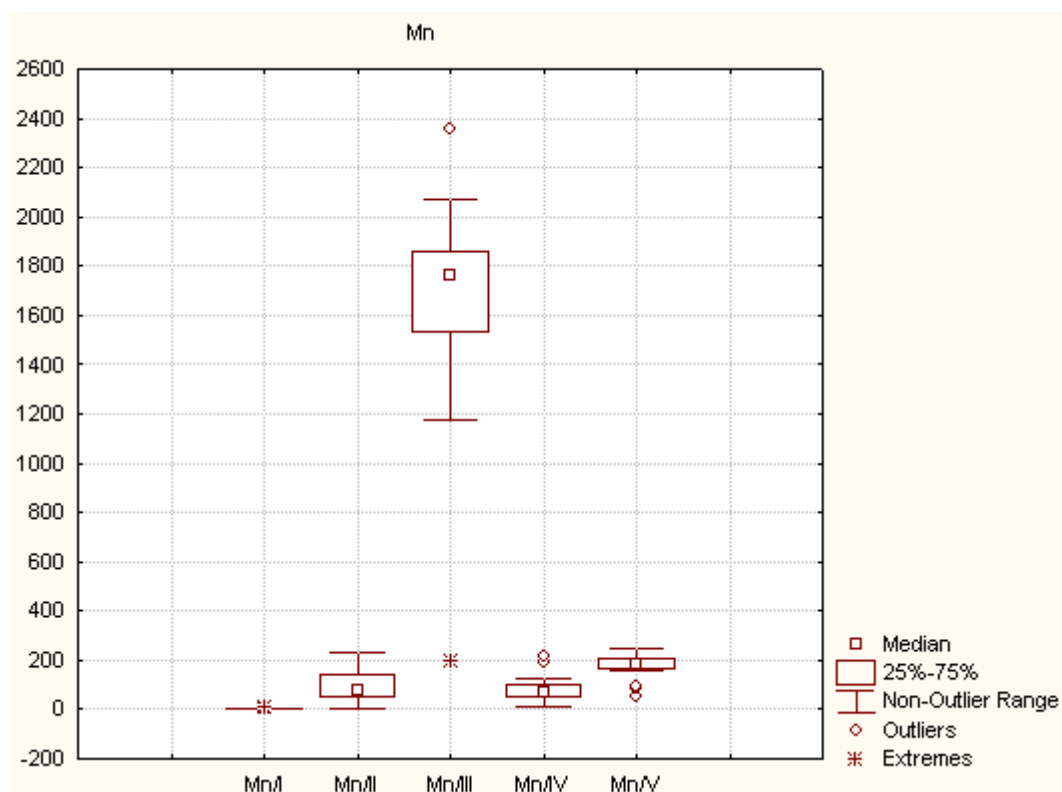




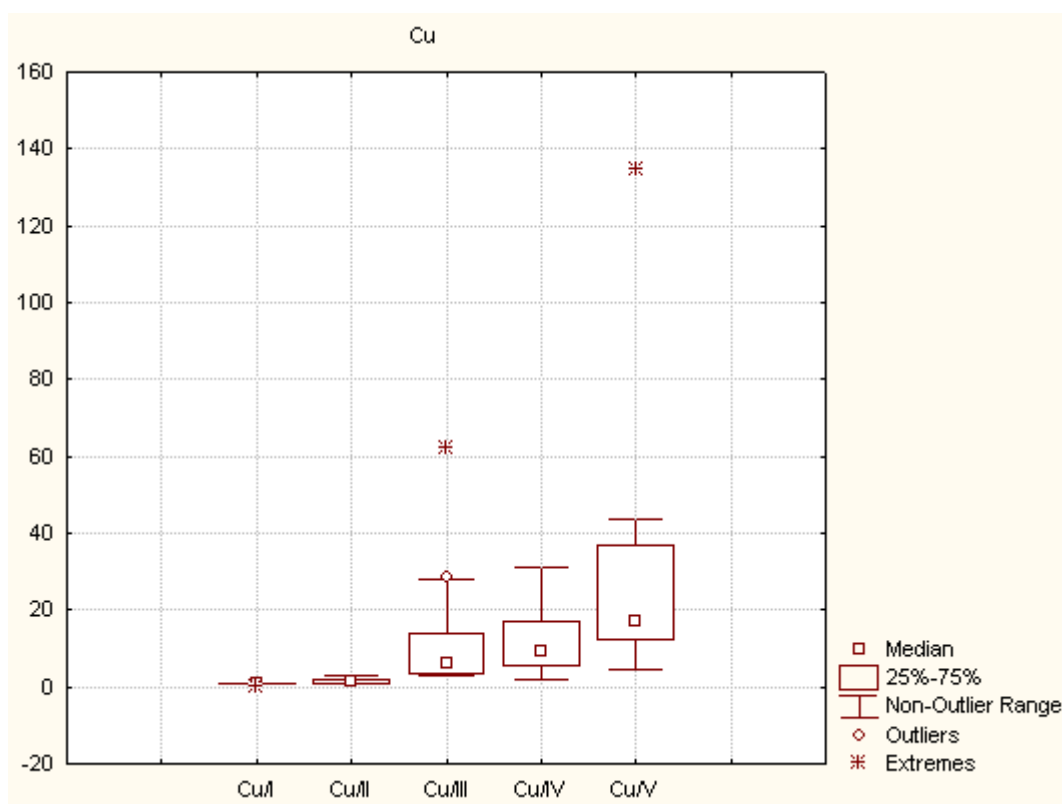
Slika 4.6: *Box and whisker* dijagrami raspodjele masenih udjela Pb po fazama sekvencijske ekstrakcije u analiziranim tlima.



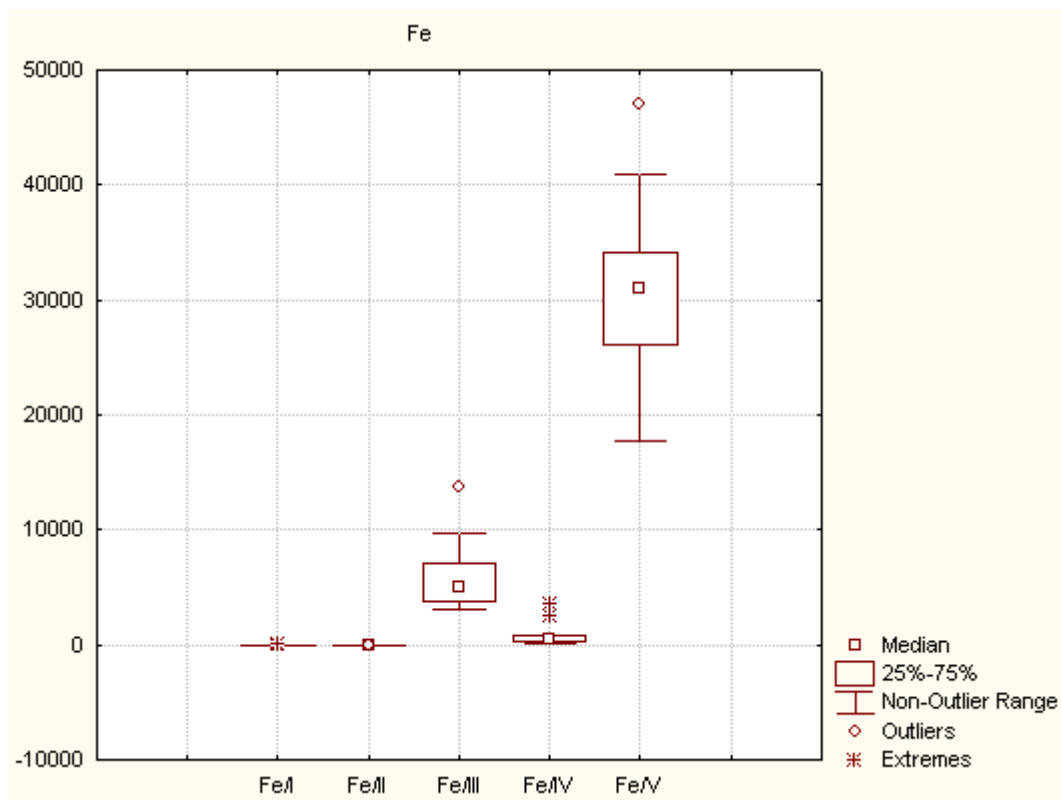
Slika 4.7: *Box and whisker* dijagrami raspodjele masenih udjela Ni po fazama sekvencijske ekstrakcije u analiziranim tlima.



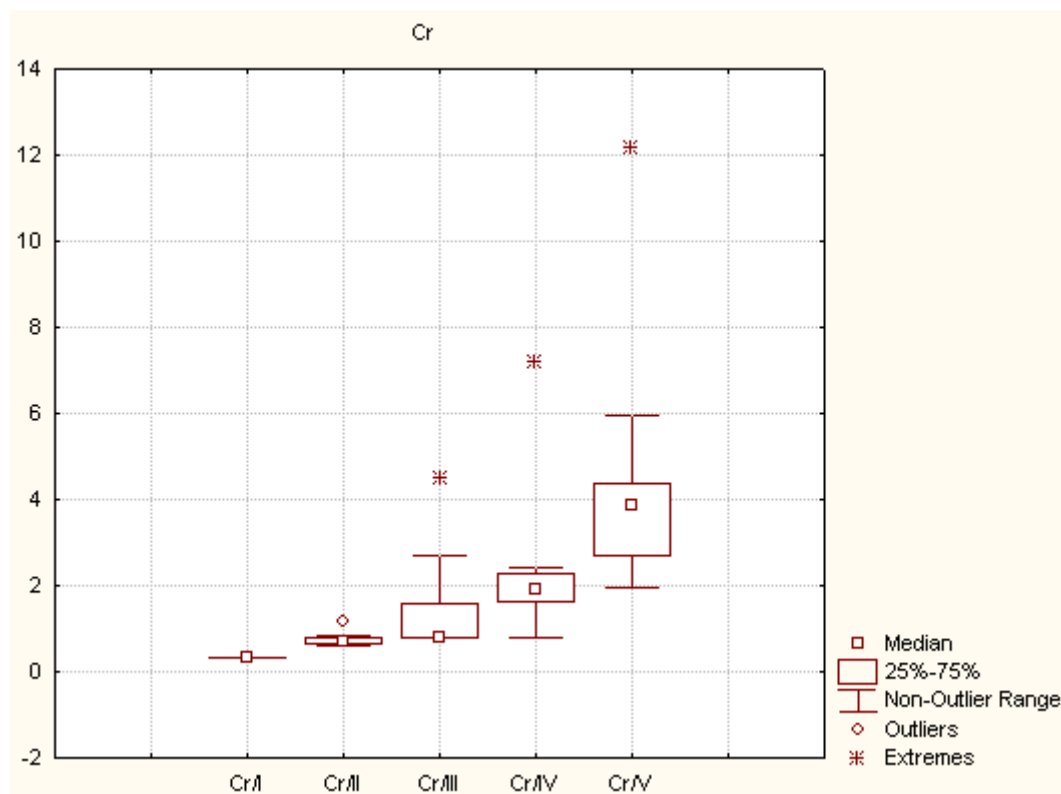
Slika 4.8: *Box and whisker* dijagrami raspodjele masenih udjela Mn po fazama sekvencijske ekstrakcije u analiziranim tlima.



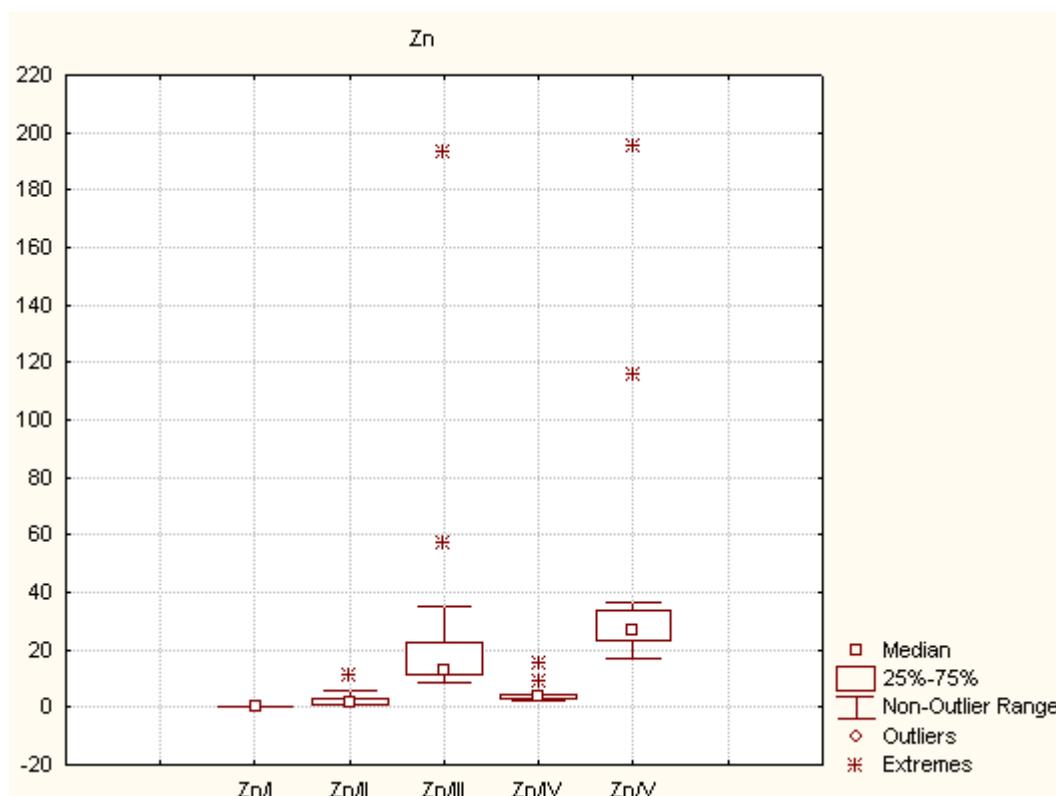
Slika 4.9: *Box and whisker* dijagrami raspodjele masenih udjela Cu po fazama sekvencijske ekstrakcije u analiziranim tlima.



Slika 4.10: *Box and whisker* dijagrami raspodjele masenih udjela Fe po fazama sekvencijske ekstrakcije u analiziranim tlima.



Slika 4.11: *Box and whisker* dijagrami raspodjele masenih udjela Cr po fazama sekvencijske ekstrakcije u analiziranim tlima.



Slika 4.12: *Box and whisker* dijagrami raspodjele masenih udjela Zn po fazama sekvencijske ekstrakcije u analiziranim tlima.

Slike 4.6-4.12 prikazuju *Box and whisker* dijagrame raspodjele masenih udjela Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr i Zn po fazama sekvencijske ekstrakcije u analiziranim tlima. Duž x osi prikazane su faze ekstrakcije, a duž y osi prikazan je maseni udio ekstrahiranog elementa izražen u mg/kg. Pravokutnik (*box*) predstavlja raspon od 25 do 75% podataka, brkovi (*whisker*) raspon vrijednosti unutar 99% podataka, točke su ekstremne vrijednosti, kružići su outliersi, a horizontalna linija je medijan.

Prema raspodjeli masenih udjela metala u različitim fazama sekvencijske ekstrakcije, može se reći da metali u analiziranim jalovištima nisu lako mobilni te da mogu postati mobilni tek većim promjenama u kiselosti tla (Slike 4.6-4.12).

Olovo u prirodi pokazuje sklonost prema organskoj materiji, pa se nakuplja u ugljenu i crnim šejlovima (Halamić & Miko, 2009), ali u primjeru jalovišta u Rudama prisutnost olova u organskoj frakciji sekvencijske analize može se objasniti otapanjem rudnog minerala galenita u kiselim uvjetima.

### 4.3. Korelacijska analiza elemenata

Moguće je zaključiti da oksidi mangana i alumosilikati imaju veliki značaj za vezanje olova, bakra, kroma i cinka. Bakar pozitivno korelira s kromom, cinkom, niklom i željezom jer zbog vezanja za alumosilikate i okside željeza i mangana imaju slično podrijetlo jer se neki od navedenih elemenata koncentriraju u sulfidnoj mineralizaciji. Mangan u prvom i drugom koraku sekvencijske ekstrakcijske analize negativno korelira s pH što potvrđuje činjenicu da je mangan mobilan samo u kiselom reducirajućem okolišu. Pozitivne korelacije bakra, željeza i cinka ukazuju na njihovo zajedničko podrijetlo u rudištu.

Sakan (2010) smatra da je moguće na temelju rezultata korelacijske analize utvrditi veze koje postoje između ispitivanih sedimenata, ali potrebne su dodatne analize da bi se utvrdilo jesu li te veze posljedica geokemijske sličnosti ili antropogenog podrijetla elemenata.

### 4.4. Kapacitet kationske izmjene, pH i mineralni sastav

Mobilnost metala najviše ovisi o pH i kapacitetu kationske zamjene, a na njih utječe količina i sastav minerala glina jer trošenje sulfinih ruda najčešće značajno smanjuje pH. Pozitivna korelacija pH s nekim metalima također pokazuje da je pH važan faktor mobilnosti metala. Pokazalo se da je tlo na lokaciji Sveta Barbara jako do umjereno kiselo, s prosječnom vrijednošću od 5,62 pH, a to se može objasniti trošenjem rudnih minerala. Izmjenjiva kiselost u uzorcima KB14a i KB14c na toj lokaciji je 4,09 i 4,1 što je potencijalno velika potencijalna opasnost za okoliš jer, prema Šparici (2004), kad pH porne vode padne ispod pH=4 može doći do naglog povećanja mobilnosti teških metala u tlima. Dolazi do otapanja manganovih i željezovih hidroksida koji mogu poslužiti kao jaki adsorbensi za teške metale. Međutim, iz rezultata sekvencijske ekstrakcijske analize pokazalo se da je većina metala uglavnom slabno mobilna.

Nizak kapacitet kationske zamjene odgovara glinama koje sadrže kaolinit. Ma i Eggleton (1999) pokazuju da se izmjenjivi kationi pojavljuju uglavnom na rubovima i bazalnoj (OH) površini minerala, a da tek manja količina naboja dolazi izomorfnom zamjenom  $Al^{3+}$  i  $Si^{4+}$ . Ipak, bez obzira na nizak kapacitet kationske zamjene, moguće je da u uzorcima osim kaolinita postoji vrlo mali udio bubrečića glina koje ne bi bitno utjecale na rezultat. Najviši kapacitet kationske izmjene ima uzorak KB8a koji je uzorkovan na dubini od

35 cm dok je prosječna dubina uzorkovanja ostalih uzoraka 71 cm, a to potvrđuje pretpostavku da tla s većim udjelom humusa imaju veći kapacitet kationske zamjene.

Mineralna analiza pokazala je da su svi uzorci vrlo slični i u svima je dominantan kvarc. U uzorku KB14b pronađen je rudni mineral hematit na što je upućivala i crvena boja uzorka zbog čega je taj horizont na jalovištu Sveta Barbara ciljano uzorkovan. U uzorcima KB14a i KB14c žarenjem na 550°C ostao je slabi maksimum na položaju 7,04 Å, a on je žarenjem trebao nestati ako se radi o kaolinitu. To se može objasniti na više načina. Moguće je da je kaolinit jako kristaliziran i da se iz tog razloga ne raspada na 550°C. Moguće je da se na tom položaju pojavljuje serpentin, ali to bi bilo netipično s obzirom na to da se serpentin ne pojavljuje u drugim uzorcima. Treći razlog zaostalog maksimuma na tom položaju nakon žarenja mogla bi biti prisutnost Fe-klorita koji se ne razara na 550°C i padanjem udjela Fe u silikatnom sloju slabi 001 maksimum.

## 5. Zaključci

Cilj rada bio je utvrditi ima li jalovište u Rudama negativan utjecaj na okolno tlo i okoliš u širem smislu te postoji li mogućnost mobilizacije teških metala. Da bi se to utvrdilo napravljene su geokemijske i mineraloške analize.

Pokazalo se da je tlo na jalovištu Sveta Barbara jako do umjereno kiselo s najnižim vrijednostima od 4,1 pH što je potencijalna opasnost za okoliš jer su neki metali u takvim uvjetima mobilni. Ipak, sekvencijska ekstrakcijska analiza pokazala je da je većina metala slabo pokretljiva.

Na jalovištu Vlašić povišeni su maseni udjeli nikla, bakra i cinka, a na jalovištu Sveta Barbara povišen je cink. Kada se usporede aritmetičke sredine stupnja onečišćenja svih uzoraka tla, može se zaključiti da je lokacija Vlašić zemljište velike onečišćenosti ( $S_o=82\%$ ), a lokacija Sveta Barbara onečišćeno zemljište (118,74%).

S obzirom na veću koncentraciju cinka na jalovištu Sveta Barbara, za pretpostaviti je da je u tom rudniku bila glavnina sfaleritne i sideritne rude, a karbonati na jalovištu Vlašić imaju više vezanog mangana.

## 6. Literatura

**Baedecker, P.A.** (1987): Methods for Geochemical Analysis, U.S. Geological survey, Denver., URL: <http://pubs.usgs.gov/bul/1770/report.pdf>, (15.10.2015.)

**Božić, V.** (2012): Rudnik Sv. Barbara – nova atrakcija u Samoborskom gorju, Hrvatski planinar, 104, Zagreb, 478 -483, URL: <http://www.hps.hr/hp-arhiva/201211.pdf>, (1.6.2015.)

**Busenberg, E., Clemency, C. V.** (1973): Determination of the cation exchange capacity of the clay and soils using an ammonia electrode, Clays and Clay Minerals, 21, 213-217

**Carter, M.R., Gregorich, E. G.** (2008): Soil Sampling and Methods of Analysis, 2nd ed., Taylor & Francis Group

**Christy, A.G.** (2015): Causes of anomalous mineralogical diversity in the Periodical Table, Mineralogical Magazine, 79, 33-49

**Čapka, D., Kisić, I, Zgorelec, Ž., Mesić, M., Jurišić, A.** (2009): Determination of Soil pH in Dominant Soil Types in the Republic of Croatia, Agriculturae Conspectus Scientificus, 74, 1, 13-19

**Eberl, D.D.; Velde, B.** (1989): Beyond the Kubler Indeks, Clay Minerals 24, 571-577  
URL: [http://www.minersoc.org/pages/Archive-CM/Volume\\_24/24-4-571.pdf](http://www.minersoc.org/pages/Archive-CM/Volume_24/24-4-571.pdf), (3.11.2015.)

**Halamić, J., Miko, S.** (2009): Geokemijski atlas Republike Hrvatske, Hrvatski geološki institut, Zagreb

**Herak, M.** (1956): Geologija Samoborskog gorja (Geologie des Samoborer Gebirges). Acta geol., 1, (Prir. istraž. 27), Jugoslavenska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, 49-73.

**HRN ISO 10390:2005**, Kakvoća tla – Određivanje pH-vrijednosti

**Google** (2016): Google karte, URL: <https://www.google.hr/maps> (3.1.2016.)

**Kitsopoulos, K.P.** (1999): Cation-Exchange Capacity (CEC) of Zeolitic Volcaniclastic Materials: Applicability of the Ammonium Acetate Saturation (AMAS) Method, Clays and Clay Minerals, 47, 688-696



**Krauskopf, K.B. (1967): Introduction to Geochemistry.** McGraw-Hill, Inc., New York, St Louis, San Francisco, Toronto, London and Sydney, 721 str

**Kübler, B. (1967):** La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme., Etages Tectoniques, Colloque de Neuchâtel 1966, 105-121.

**Kuzmanović, M. (2011):** Geokemijske i bakteriološke karakteristike vode i vodotočnih sedimenata Gradne u Samoboru, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Geološki odsjek, Zagreb

**Lottermoser, B. G. (2010):** Mine Wastes. Characterization, Treatment and Environmental Impacts, Springer-Verlag, Berlin

**Ma, C., Eggleton R.A. (1999):** Cation exchange capacity of kaolinite, Clays and Clay Minerals, 47, 174-180

**Mileusnić, M. (2007):** Podrijetlo, uvijeti nastanka i sastav glinovitih naslaga taloženih tijekom aptsko-alpske emerzije u Istri, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb

**Narodne novine (2013):** Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Narodne novine d.d., 9/14

**Palinkaš, L., Borojević Šoštarić, S. , Strmić Palinkaš, S., Prochaska, W., Spangenberg, J., Cuna, S. & Šinkovec, B. (2010):** Permian-polysulphide-siderite-barite-haematite deposit Rude in samoborska Gora Mts., Zagorje-Mit-Transdanubian zone of the Internal Dinarides, Geologia Croatica, 63, 93-115, Zagreb

**Rauret, G., López-Sánchez, J.F, Lück, D., Yli-Halla, M., Muntau, H. & Quevauviller Ph. (2001):** The certification of the extractable contents (mass fraction) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following sequential extraction: BCR-701. BCR Information Reference Materials Report EUR 19775EN. European Communities, Belgija

**Sakan, S. M. (2010):** Novi pristup u korišćenju mikroelemenata kao trasera za identifikaciju i diferencijaciju antropogenog uticaja i prirodnog fona u sedimentima,

Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Beograd, URL: <https://fedorabg.bg.ac.rs/fedora/get/o:7261/bdef:Content/download>, (24.9.2015)

**Scheffer, F. & Schachtschabel, P.** (1982) Lehrbuch der Bodenkunde. Enke Verlag, Stuttgart, FRO, 442 pp.

**Starkey, H. C.; Blackmon, P.D.; Hauff, P.L.** (1984): The routine mineralogical analysis of clay-bearing samples. US Geological Survey Bulletin 1563.

**Strmić Palinkaš, S., Dogančić, D., Palinkaš, L., Obhodaš, J., Kampić, Š., Kuzmanović, M. & Martinić, M.** (2013): Environmental geochemistry of the polymetallic ore deposits: Case studies from the Rude and the Sv. Jakob historical mining sites, NW Croatia, *Geologia Croatica*, 66, 129-142

**Struyf, A., Hubert, M. & Rousseeuw, P.** (1997): Clustering in an Object-Oriented Environment, *Journal of Statistical Software*, 1

**Sungur, A., Soylak, M. & Ozcan, H.** (2014): Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationshiš between soil properties and heavy metals availability, *Chemical Speciation & Bioavailability*, 26, 219-230

**Šikić, K., Basch, O. Šimunić, A.** (1978): Osnovna geološka karta SFRJ, list Zagreb, 1:100 000., L 33-88, Savezni geološki zavod, Beograd

**Šikić, K., Basch, O. Šimunić, A.** (1979): Tumač za list Zagreb L 33-78. Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Savezni geološki zavod, Beograd, 81 str

**Šinkovec, B.** (1971): Geologija ležišta željezne i bakrene rude u Rudama kraj Samobora, *Geološki vjesnik*, 24, 165-181

**Šparica, M.** (2004): Geokemijsko frakcioniranje i mobilnost olova (II) u onečišćenim tlima, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek

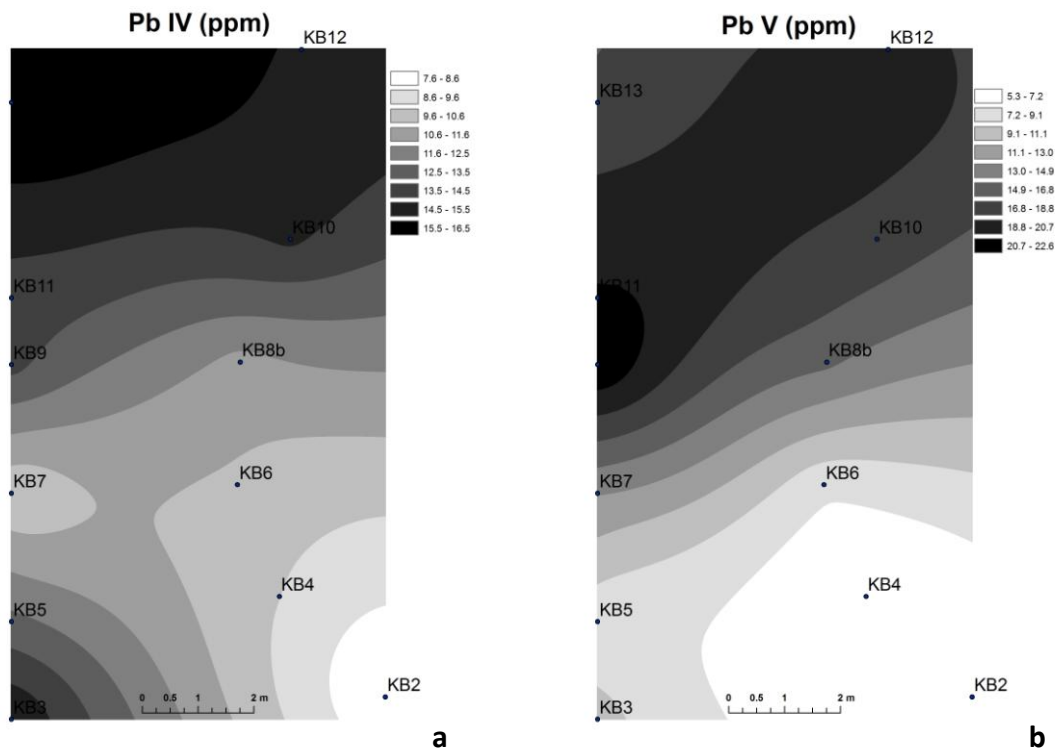
**Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M.** (1979): Sequential Extraction Procedure for the speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, 51/7

**Završki, J.** (1998): Ispitivanje tla. Upute za mjerenja. Program GLOBE – priručnik za mjerenja. II. dopunjeno izdanje. URL: <http://globe.pomsk.hr/prirucnik/tlo.PDF>  
(15.10.2015)

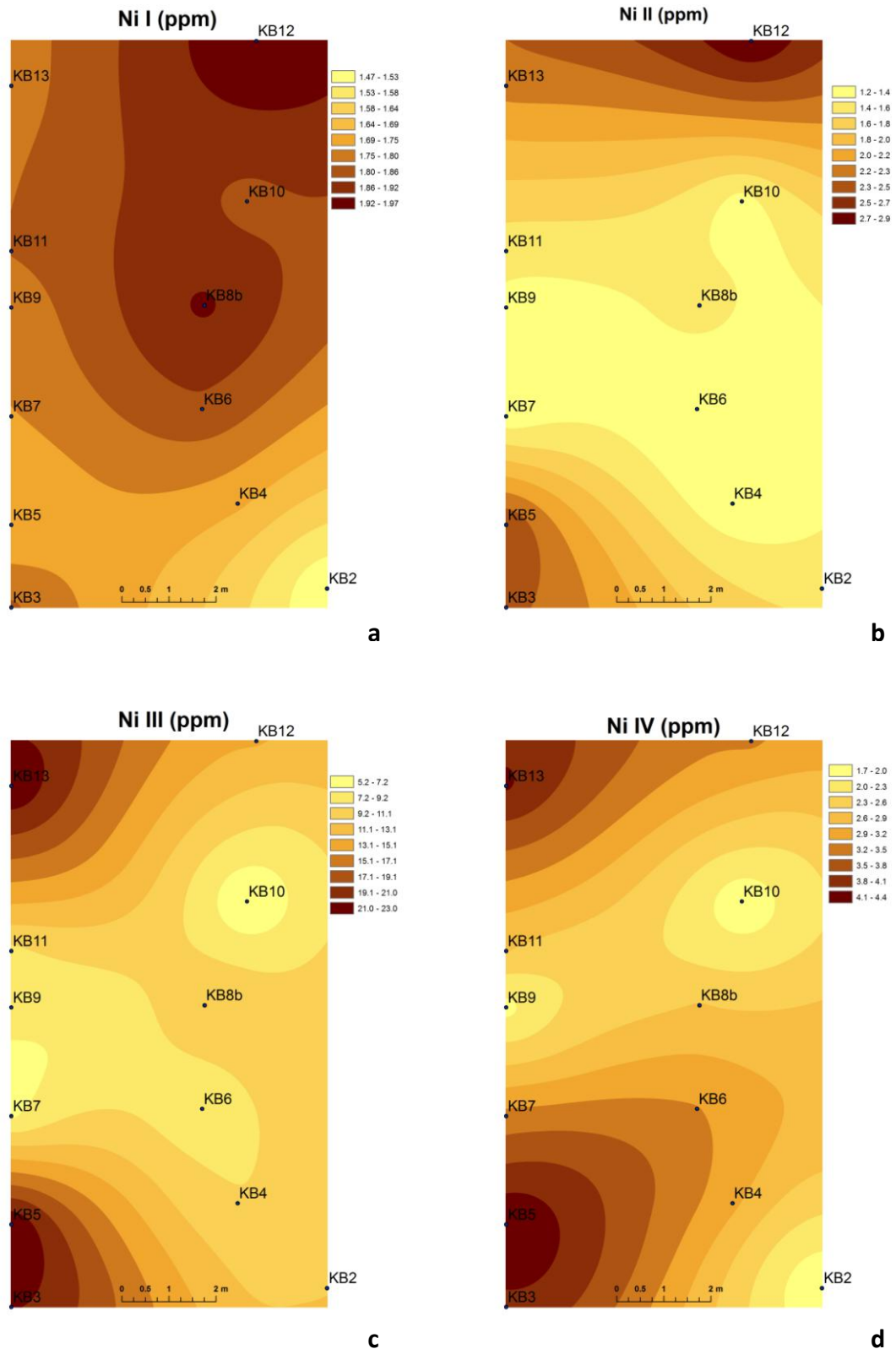
## Prilozi

Tablica P1: Dubina uzorkovanja na lokaciji Vlačić.

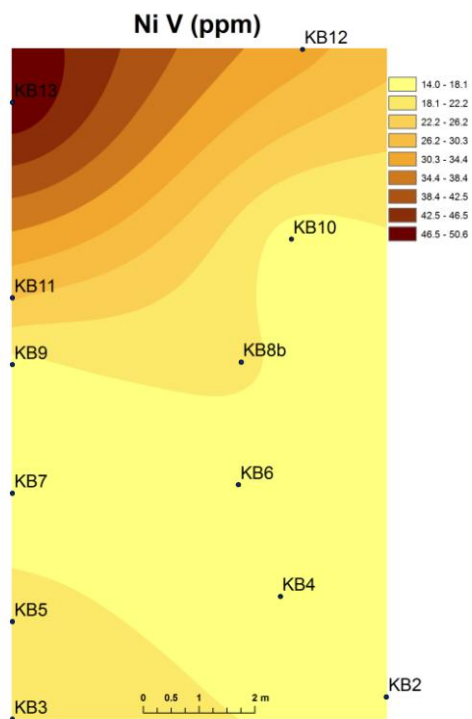
Uzorak	Dubina (cm)
KB2	65
KB3	70
KB4	75
KB5	75
KB6	65
KB7	73
KB8a	35
KB8b	65
KB9	80
KB10	60
KB11	75
KB12	65
KB13	85



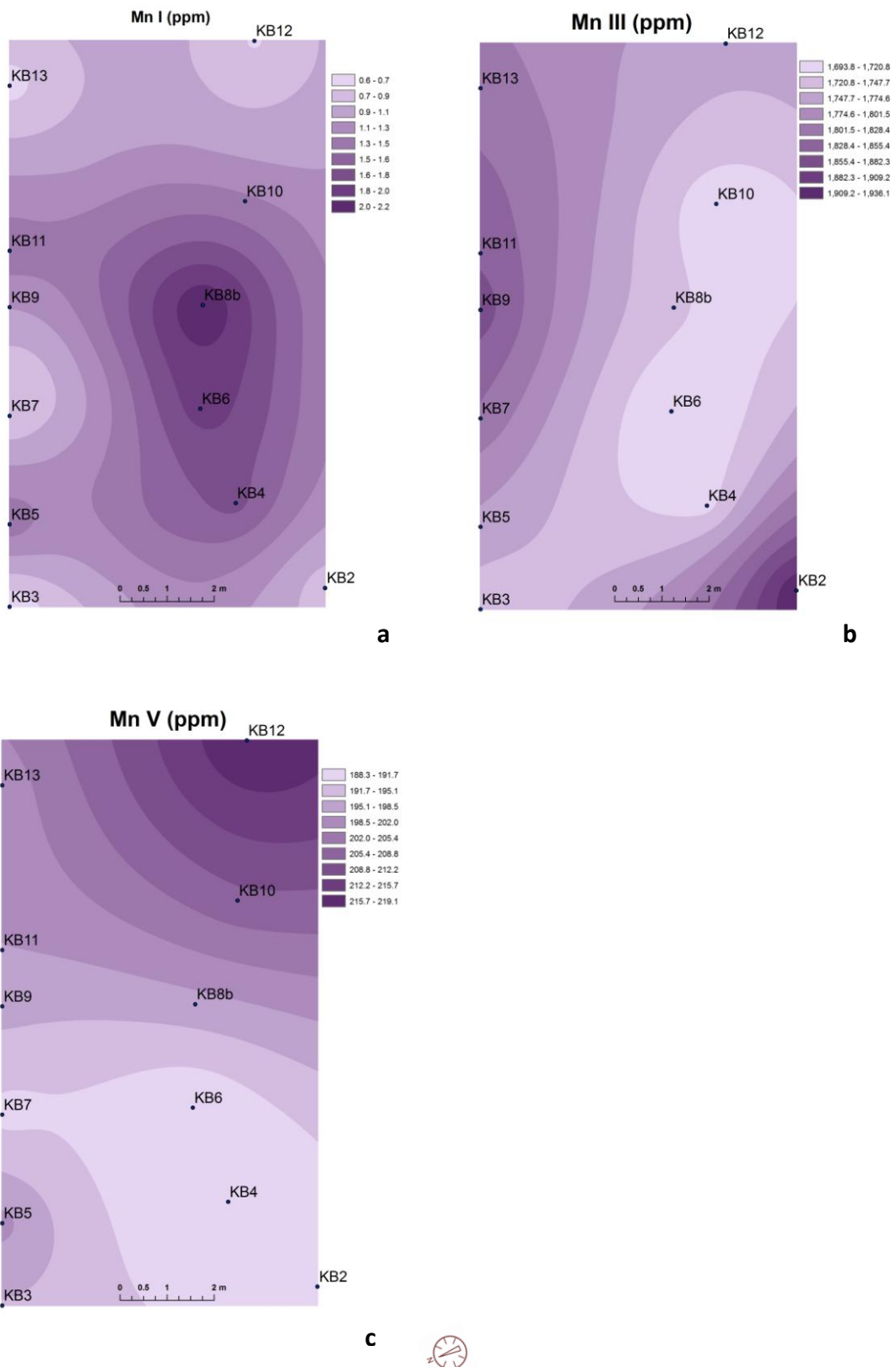
Slika P1: Distribucija olova nakon četvrte (a) i pete (b) faze kemijske sekvencijske ekstrakcije na jalovištu Vlašić.



Slika P2: Distribucija nikla nakon prve (a), druge (b), treće (c) i četvrte (d) faze kemijske sekvencijske ekstrakcije na jalovištu Vlašić.

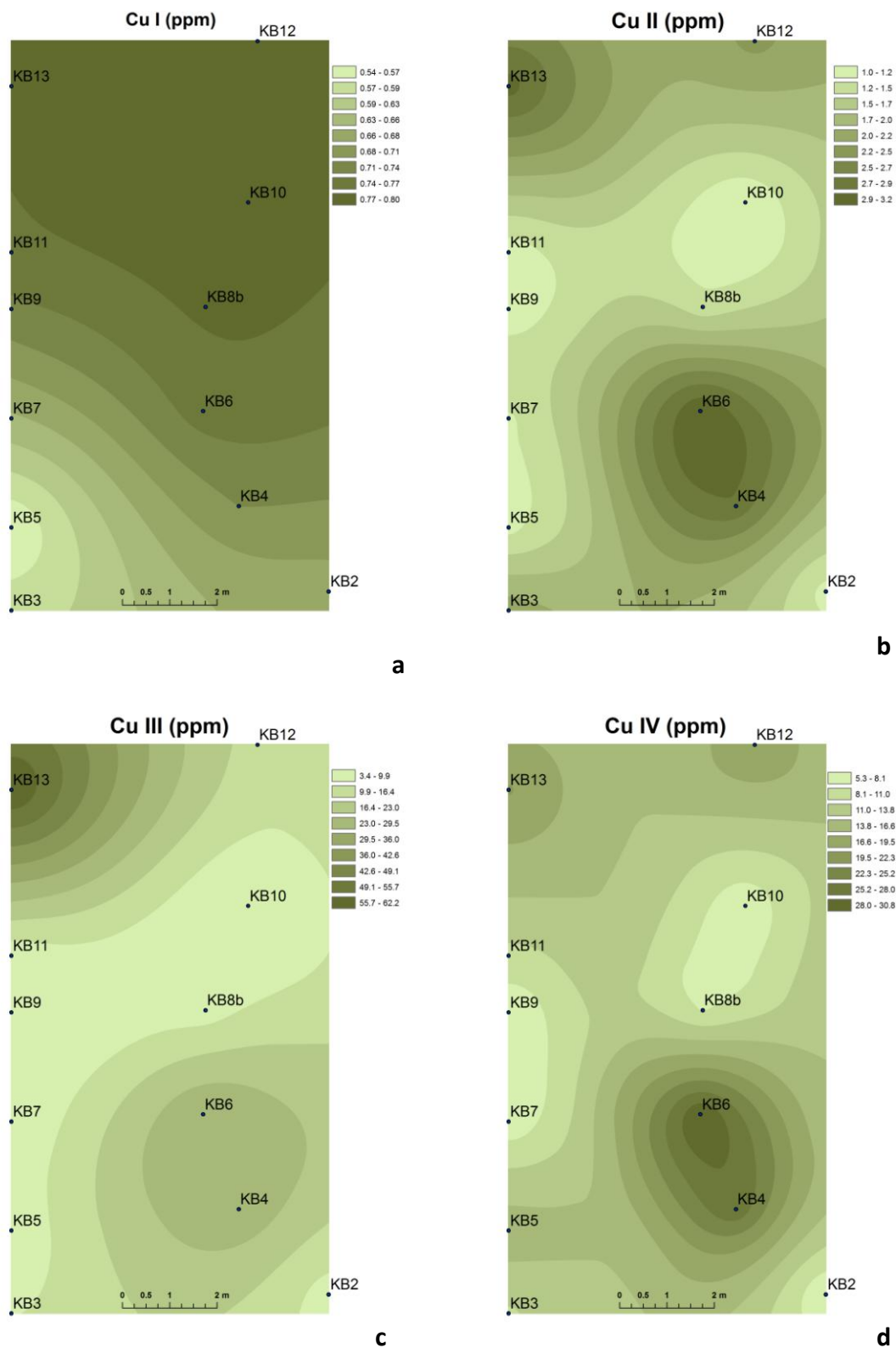


Slika P3: Distribucija nikla nakon pete faze kemijske sekvencijske ekstrakcije na jalovištu Vlašić.

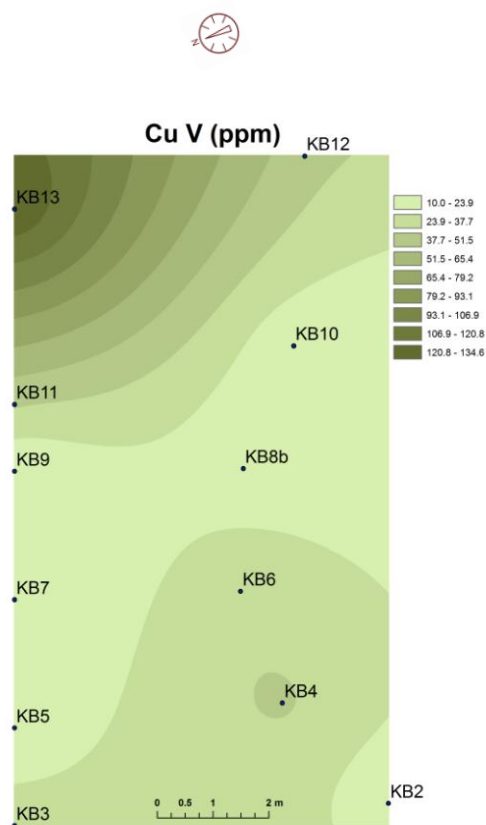


Slika P4: Distribucija mangana nakon prve (a), treće (b) i pete (c) faze sekvencijske ekstrakcije na jalovištu Vlašić.

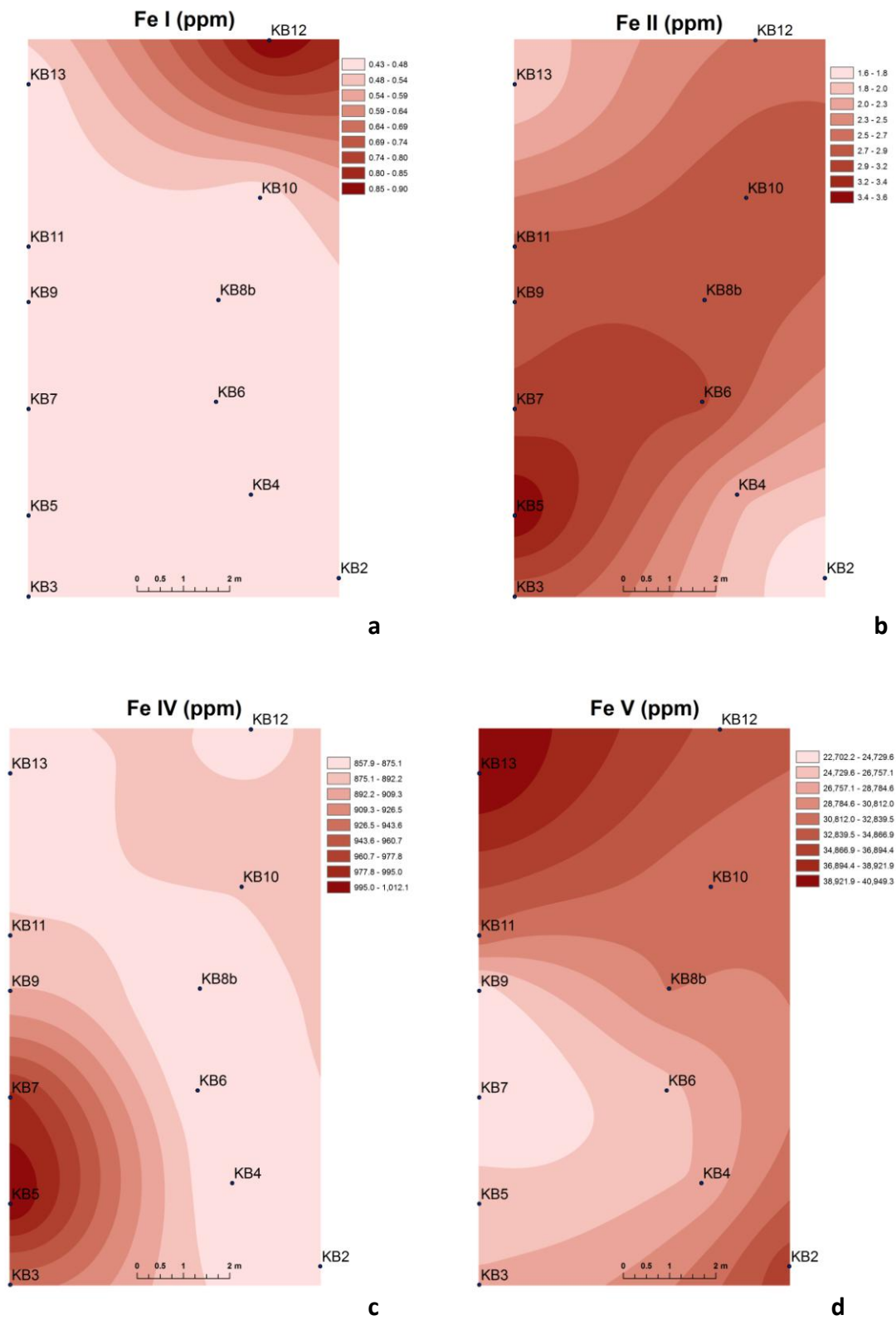




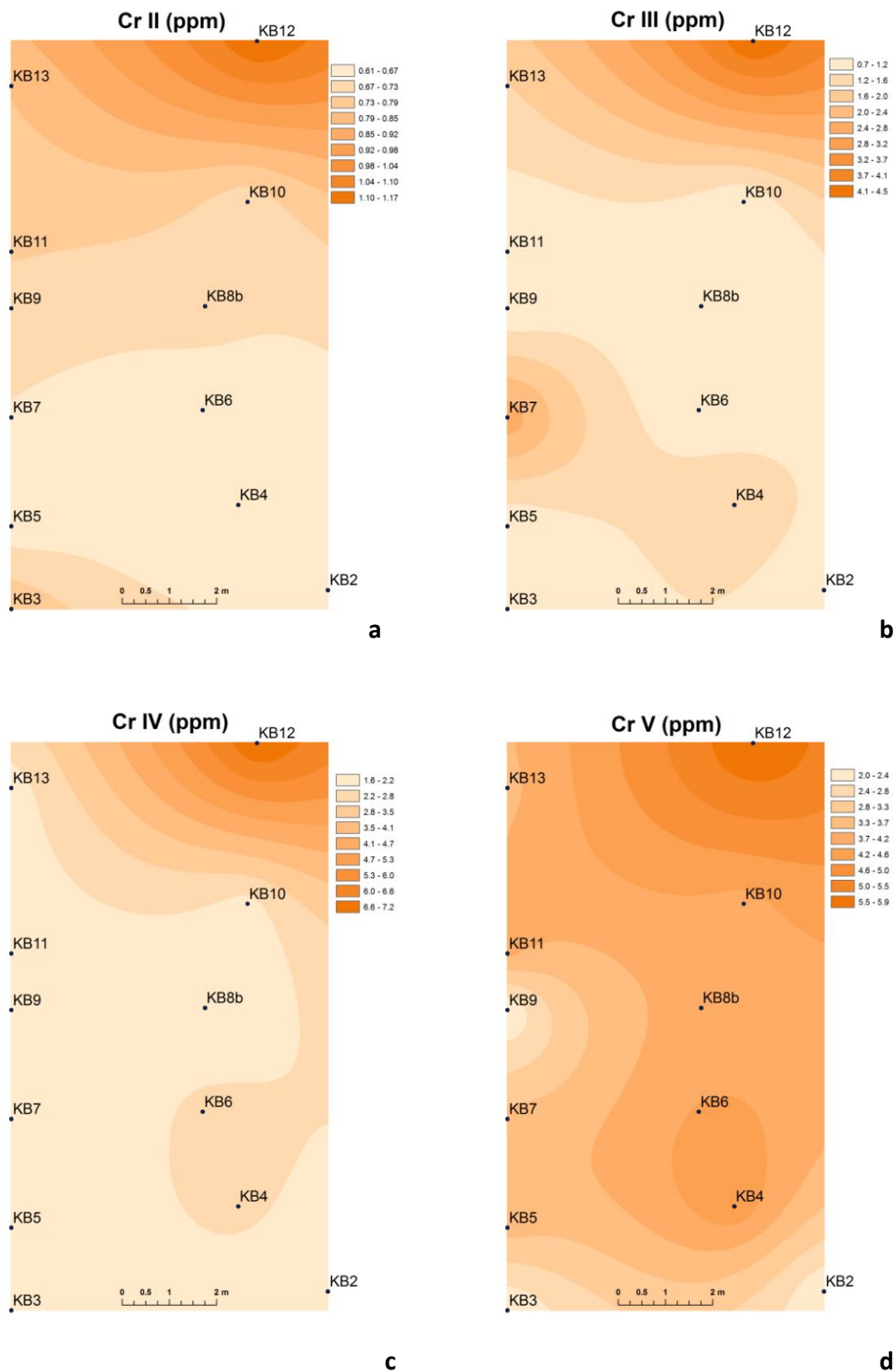
Slika P5: Distribucija bakra nakon prve (a), druge (b), treće (c) i četvrte (d) faze kemijske sekvencijske ekstrakcije na jalovištu Vlašić.



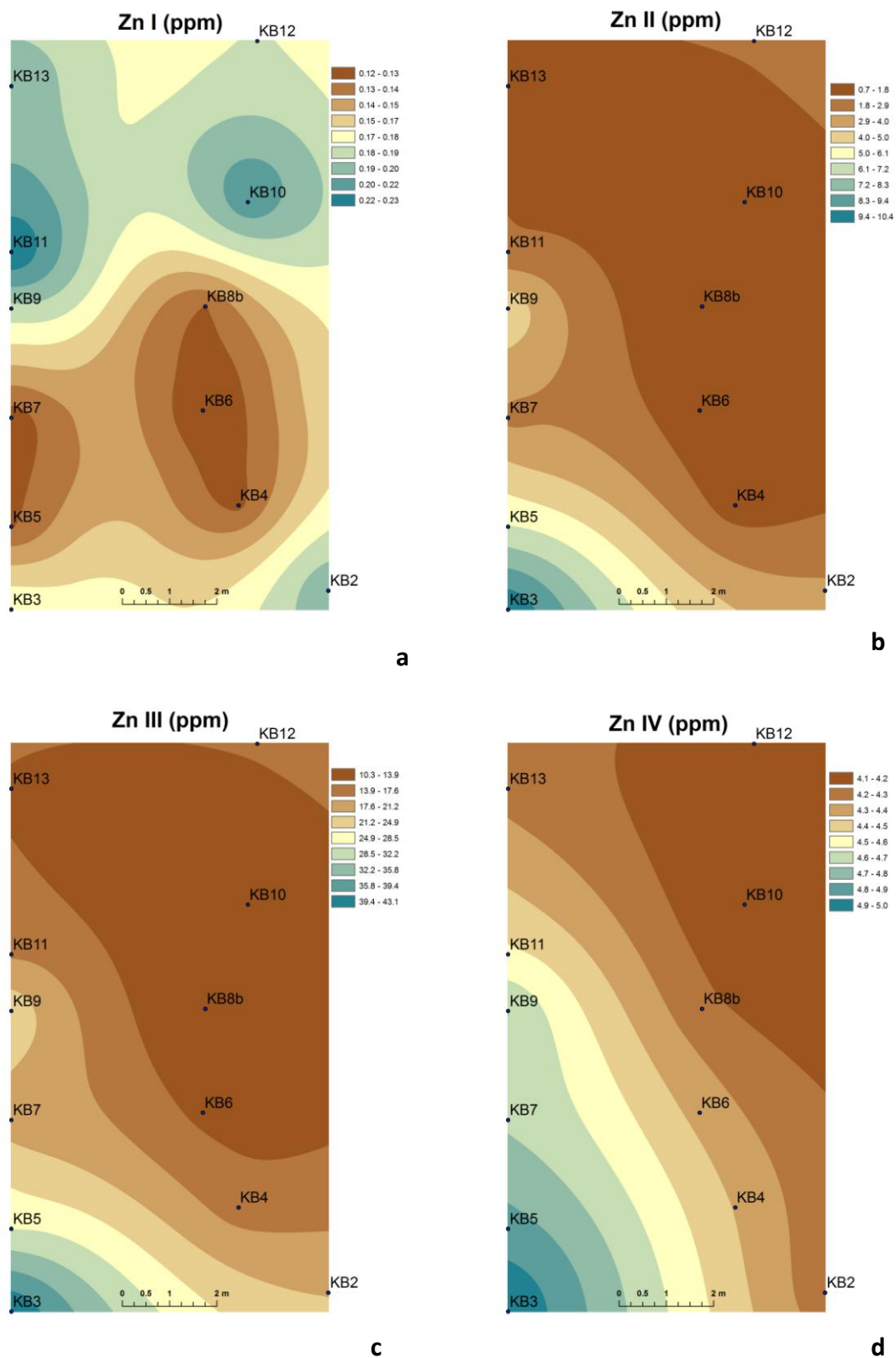
Slika P6: Distribucija bakra nakon pete faze kemijske sekvencijske ekstrakcije na jalovištu Vlašić.



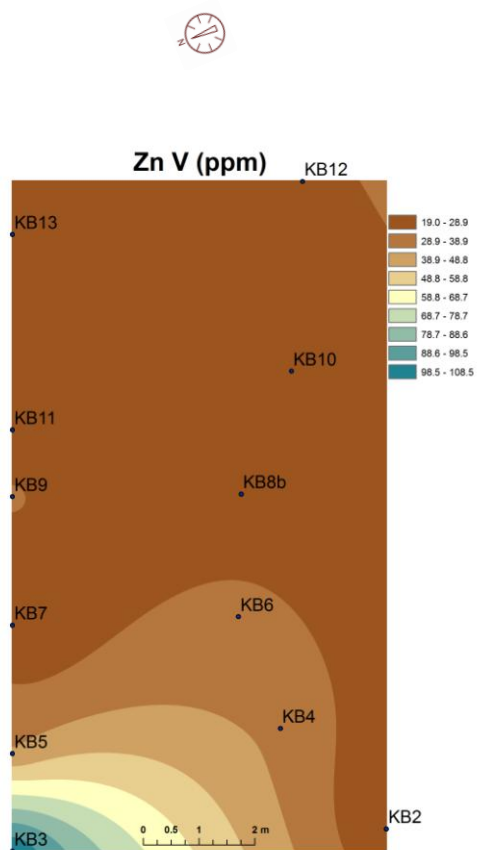
Slika P7: Distribucija željeza nakon prve (a), druge (b), četvrte (c) i pete (d) faze kemijske sekvencijske ekstrakcije na jalovištu Vlašić.



Slika P8: Distribucija kroma nakon druge (a), treće (b), četvrte (c) i pete (d) faze kemijske sekvencijske ekstrakcije na jalovištu Vlašić.



Slika P9: Distribucija cinka nakon prve (a), druge (b), treće (c) i četvrte (d) faze kemijske sekvencijske ekstrakcije na jalovištu Vlašić.



Slike P10: Distribucija cinka nakon pete faze kemijske sekvencijske ekstrakcije na jalovištu Vlačić.

Tablica P1a: Rezultati korelacijske analize za lokaciju Vlašić.

Correlations (podaci-za-korelaciju-svi)  
Marked correlations are significant at  $p < .05000$   
N=13 (Casewise deletion of missing data)

Variable	Dubina (cm)	pH <sub>H2O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	vлага (%)	Pb/I (mg/kg)	Ni/I (mg/kg)	Mn/I (mg/kg)	Cu/I (mg/kg)	Fe/I (mg/kg)	Cr/I (mg/kg)	Zn/I (mg/kg)	Pb/II (mg/kg)	Ni/II (mg/kg)	Mn/II (mg/kg)	Cu/II (mg/kg)	Fe/II (mg/kg)	Cr/II (mg/kg)	Zn/II (mg/kg)
Dubina (cm)	1,00	-0,40	-0,31	0,50		0,24	<b>0,81</b>	0,21	<b>0,72</b>		0,14		-0,11	<b>0,62</b>	-0,33	<b>0,57</b>	-0,08	-0,22
pH <sub>H2O</sub>	-0,40	1,00	<b>0,98</b>	-0,46		-0,15	<b>-0,66</b>	-0,33	-0,08		-0,01		0,55	<b>-0,67</b>	0,26	-0,39	0,49	0,39
pH <sub>KCl</sub>	-0,31	<b>0,98</b>	1,00	-0,53		-0,25	<b>-0,61</b>	-0,36	-0,05		0,05		0,48	<b>-0,68</b>	0,13	-0,38	0,43	0,39
vлага (%)	0,50	-0,46	-0,53	1,00		0,17	<b>0,69</b>	0,09	0,44		-0,12		0,02	<b>0,86</b>	0,21	0,48	-0,20	-0,23
Pb/I (mg/kg)					1,00													
Ni/I (mg/kg)	0,24	-0,15	-0,25	0,17		1,00	0,20	0,54	0,41		-0,07		0,22	0,12	0,17	0,36	0,55	-0,17
Mn/I (mg/kg)	<b>0,81</b>	<b>-0,66</b>	<b>-0,61</b>	<b>0,69</b>		0,20	1,00	0,20	<b>0,66</b>		0,00		-0,17	<b>0,81</b>	-0,25	<b>0,68</b>	-0,29	-0,30
Cu/I (mg/kg)	0,21	-0,33	-0,36	0,09		0,54	0,20	1,00	0,32		0,24		-0,33	-0,07	0,33	-0,21	0,32	<b>-0,56</b>
Fe/I (mg/kg)	<b>0,72</b>	-0,08	-0,05	0,44		0,41	<b>0,66</b>	0,32	1,00		0,18		0,35	0,36	-0,10	0,45	0,46	-0,19
Cr/I (mg/kg)										1,00								
Zn/I (mg/kg)	0,14	-0,01	0,05	-0,12		-0,07	0,00	0,24	0,18		1,00		0,07	-0,14	-0,27	-0,16	0,26	0,03
Pb/II (mg/kg)												1,00						
Ni/II (mg/kg)	-0,11	0,55	0,48	0,02		0,22	-0,17	-0,33	0,35		0,07		1,00	-0,16	0,17	0,05	<b>0,69</b>	0,41
Mn/II (mg/kg)	<b>0,62</b>	<b>-0,67</b>	<b>-0,68</b>	<b>0,66</b>		0,12	<b>0,81</b>	-0,07	0,36		-0,14		-0,16	1,00	-0,19	<b>0,76</b>	-0,44	-0,23
Cu/II (mg/kg)	-0,33	0,26	0,13	0,21		0,17	-0,25	0,33	-0,10		-0,27		0,17	-0,19	1,00	-0,42	0,21	-0,12
Fe/II (mg/kg)	<b>0,57</b>	-0,39	-0,38	0,48		0,36	<b>0,68</b>	-0,21	0,45		-0,16		0,05	<b>0,76</b>	-0,42	1,00	-0,19	0,07
Cr/II (mg/kg)	-0,08	0,49	0,43	-0,20		0,55	-0,29	0,32	0,46		0,26		<b>0,69</b>	-0,44	0,21	-0,19	1,00	0,06
Zn/II (mg/kg)	-0,22	0,39	0,39	-0,23		-0,17	-0,30	<b>-0,56</b>	-0,19		0,03		0,41	-0,23	-0,12	0,07	0,06	1,00
Pb/III (mg/kg)																		
Ni/III (mg/kg)	-0,39	0,51	0,43	-0,07		-0,10	-0,28	-0,52	-0,11		-0,02		<b>0,79</b>	-0,22	0,29	-0,12	0,25	0,54
Mn/III (mg/kg)	-0,31	0,24	0,36	<b>-0,70</b>		<b>-0,58</b>	-0,40	-0,25	-0,26		0,21		0,02	-0,52	-0,38	-0,42	0,02	0,15
Cu/III (mg/kg)	-0,43	0,21	0,11	0,04		0,01	-0,22	0,29	-0,16		-0,02		0,17	-0,27	<b>0,84</b>	-0,48	0,13	-0,26
Fe/III (mg/kg)	-0,25	0,41	0,50	-0,39		<b>-0,64</b>	-0,29	-0,44	-0,37		-0,33		-0,31	-0,27	-0,16	-0,18	-0,42	-0,01
Cr/III (mg/kg)	-0,09	<b>0,61</b>	<b>0,57</b>	-0,18		0,33	-0,27	0,23	0,43		-0,13		0,42	-0,43	0,26	-0,21	<b>0,76</b>	-0,20
Zn/III (mg/kg)	-0,21	0,33	0,34	-0,27		-0,17	-0,31	-0,38	-0,20		0,09		0,29	-0,31	-0,05	-0,07	0,07	<b>0,97</b>
Pb/IV (mg/kg)	-0,14	0,05	-0,03	-0,01		0,49	-0,08	0,15	0,15		0,45		0,49	-0,12	0,15	0,13	0,50	0,36
Ni/IV (mg/kg)	-0,12	0,40	0,30	0,30		0,23	0,09	-0,31	0,17		-0,32		<b>0,61</b>	0,14	0,42	0,28	0,17	0,21
Mn/IV (mg/kg)	-0,22	0,20	0,27	-0,36		-0,21	-0,12	<b>-0,58</b>	-0,18		-0,26		-0,03	-0,04	-0,53	0,38	-0,21	0,12
Cu/IV (mg/kg)	-0,11	0,03	-0,11	<b>0,58</b>		0,18	0,05	0,23	0,08		-0,39		0,14	0,25	<b>0,87</b>	-0,06	0,06	-0,26
Fe/IV (mg/kg)	-0,11	0,23	0,24	0,00		-0,20	-0,00	<b>-0,78</b>	-0,11		-0,41		0,18	0,24	-0,37	0,53	-0,26	0,21
Cr/IV (mg/kg)	0,14	0,35	0,28	0,15		0,48	-0,07	0,27	<b>0,62</b>		-0,00		<b>0,60</b>	-0,10	0,26	-0,01	<b>0,85</b>	-0,18
Zn/IV (mg/kg)	-0,25	0,02	-0,02	-0,12		0,10	-0,15	-0,10	-0,13		-0,09		0,13	-0,17	0,08	0,06	0,06	<b>0,78</b>
Pb/V (mg/kg)	-0,09	-0,18	-0,18	-0,38		0,50	-0,05	0,46	0,20		0,43		0,05	-0,29	-0,31	0,03	0,51	-0,03
Ni/V (mg/kg)	-0,40	0,33	0,24	-0,10		0,22	-0,23	0,20	0,09		0,34		<b>0,57</b>	-0,34	0,47	-0,32	0,53	-0,12
Mn/V (mg/kg)	0,17	-0,04	-0,07	0,22		0,26	0,14	-0,22	0,47		0,18		<b>0,62</b>	0,26	-0,32	0,36	0,49	0,01
Cu/V (mg/kg)	-0,42	0,27	0,18	-0,03		0,09	-0,21	0,28	-0,04		0,24		0,33	-0,33	<b>0,66</b>	-0,44	0,31	-0,20
Fe/V (mg/kg)	0,17	0,04	0,05	0,07		-0,02	0,13	0,30	0,33		<b>0,63</b>		0,31	-0,09	0,13	-0,33	0,33	-0,36
Cr/V (mg/kg)	0,23	-0,02	-0,12	0,47		<b>0,60</b>	0,20	0,41	0,49		-0,17		0,20	0,27	0,33	0,18	0,45	<b>-0,64</b>
Zn/V (mg/kg)	-0,08	0,29	0,23	0,02		0,12	-0,19	-0,24	-0,15		-0,02		0,30	-0,13	0,20	0,01	0,08	<b>0,83</b>
Pb/total (mg/kg)	-0,12	-0,12	-0,15	-0,29		0,55	-0,07	0,40	0,21		0,48		0,21	-0,26	-0,18	0,07	<b>0,56</b>	0,11
Ni/total (mg/kg)	-0,42	0,46	0,36	-0,07		0,13	-0,25	-0,11	0,04		0,19		<b>0,75</b>	-0,30	0,45	-0,23	0,48	0,17
Mn/total (mg/kg)	-0,20	0,13	0,25	<b>-0,57</b>		<b>-0,57</b>	-0,23	-0,41	-0,16		0,14		0,04	-0,28	<b>-0,57</b>	-0,14	-0,08	0,13
Cu/total (mg/kg)	-0,41	0,24	0,13	0,09		0,09	-0,19	0,30	-0,06		0,08		0,28	-0,24	<b>0,81</b>	-0,43	0,24	-0,24
Fe/total (mg/kg)	0,01	0,32	0,38	-0,15		-0,43	-0,03	-0,09	0,11		0,39		0,19	-0,20	-0,03	-0,34	0,06	-0,35
Cr/total (mg/kg)	0,10	0,36	0,28	0,15		0,53	-0,06	0,34	<b>0,58</b>		-0,09		0,48	-0,11	0,31	-0,02	<b>0,79</b>	-0,34
Zn/total (mg/kg)	-0,14	0,31	0,28	-0,10		0,01	-0,24	-0,31	-0,17		0,02		0,31	-0,21	0,10	-0,01	0,08	<b>0,93</b>

Tablica P1b: Rezultati korelacijske analize za lokaciju Vlašić.

Correlations (podaci-za-korelaciju-svi)  
Marked correlations are significant at  $p < .05000$   
N=13 (Casewise deletion of missing data)

Variable	Pb/III (mg/kg)	Ni/III (mg/kg)	Mn/III (mg/kg)	Cu/III (mg/kg)	Fe/III (mg/kg)	Cr/III (mg/kg)	Zn/III (mg/kg)	Pb/IV (mg/kg)	Ni/IV (mg/kg)	Mn/IV (mg/kg)	Cu/IV (mg/kg)	Fe/IV (mg/kg)	Cr/IV (mg/kg)	Zn/IV (mg/kg)	Pb/V (mg/kg)	Ni/V (mg/kg)	Mn/V (mg/kg)
Dubina (cm)		-0,39	-0,31	-0,43	-0,25	-0,09	-0,21	-0,14	-0,12	-0,22	-0,11	-0,11	0,14	-0,25	-0,09	-0,40	0,17
pH <sub>H2O</sub>		0,51	0,24	0,21	0,41	<b>0,61</b>	0,33	0,05	0,40	0,20	0,03	0,23	0,35	0,02	-0,18	0,33	-0,04
pH <sub>KCl</sub>		0,43	0,36	0,11	0,50	<b>0,57</b>	0,34	-0,03	0,30	0,27	-0,11	0,24	0,28	-0,02	-0,18	0,24	-0,07
vлага (%)		-0,07	<b>-0,70</b>	0,04	-0,39	-0,18	-0,27	-0,01	0,30	-0,36	<b>0,58</b>	0,00	0,15	-0,12	-0,38	-0,10	0,22
Pb/I (mg/kg)																	
Ni/I (mg/kg)		-0,10	<b>-0,58</b>	0,01	<b>-0,64</b>	0,33	-0,17	0,49	0,23	-0,21	0,18	-0,20	0,48	0,10	0,50	0,22	0,26
Mn/I (mg/kg)		-0,28	-0,40	-0,22	-0,29	-0,27	-0,31	-0,08	0,09	-0,12	0,05	-0,00	-0,07	-0,15	-0,05	-0,23	0,14
Cu/I (mg/kg)		-0,52	-0,25	0,29	-0,44	0,23	-0,38	0,15	-0,31	<b>-0,58</b>	0,23	<b>-0,78</b>	0,27	-0,10	0,46	0,20	-0,22
Fe/I (mg/kg)		-0,11	-0,26	-0,16	-0,37	0,43	-0,20	0,15	0,17	-0,18	0,08	-0,11	<b>0,62</b>	-0,13	0,20	0,09	0,47
Cr/I (mg/kg)																	
Zn/I (mg/kg)		-0,02	0,21	-0,02	-0,33	-0,13	0,09	0,45	-0,32	-0,26	-0,39	-0,41	-0,00	-0,09	0,43	0,34	0,18
Pb/II (mg/kg)																	
Ni/II (mg/kg)		<b>0,79</b>	0,02	0,17	-0,31	0,42	0,29	0,49	<b>0,61</b>	-0,03	0,14	0,18	<b>0,60</b>	0,13	0,05	<b>0,57</b>	<b>0,62</b>
Mn/II (mg/kg)		-0,22	-0,52	-0,27	-0,27	-0,43	-0,31	-0,12	0,14	-0,04	0,25	0,24	-0,10	-0,17	-0,29	-0,34	0,26
Cu/II (mg/kg)		0,29	-0,38	<b>0,84</b>	-0,16	0,26	-0,05	0,15	0,42	-0,53	<b>0,87</b>	-0,37	0,26	0,08	-0,31	0,47	-0,32
Fe/II (mg/kg)		-0,12	-0,42	-0,48	-0,18	-0,21	-0,07	0,13	0,28	0,38	-0,06	0,53	-0,01	0,06	0,03	-0,32	0,36
Cr/II (mg/kg)		0,25	0,02	0,13	-0,42	<b>0,76</b>	0,07	0,50	0,17	-0,21	0,06	-0,26	<b>0,85</b>	0,06	0,51	0,53	0,49
Zn/II (mg/kg)		0,54	0,15	-0,26	-0,01	-0,20	<b>0,97</b>	0,36	0,21	0,12	-0,26	0,21	-0,18	<b>0,78</b>	-0,03	-0,12	0,01
Pb/III (mg/kg)	1,00																
Ni/III (mg/kg)		1,00	0,06	0,42	-0,11	0,01	0,42	0,43	<b>0,71</b>	-0,01	0,16	0,23	0,05	0,23	-0,21	<b>0,61</b>	0,21
Mn/III (mg/kg)		0,06	1,00	-0,17	0,44	-0,01	0,18	-0,30	-0,39	0,29	<b>-0,56</b>	0,01	-0,15	-0,05	0,15	0,00	-0,03
Cu/III (mg/kg)		0,42	-0,17	1,00	-0,09	0,15	-0,22	0,23	0,42	-0,38	<b>0,86</b>	-0,31	0,06	-0,11	-0,17	<b>0,76</b>	-0,28
Fe/III (mg/kg)		-0,11	0,44	-0,09	1,00	0,11	-0,07	<b>-0,71</b>	0,00	<b>0,64</b>	-0,18	0,52	-0,34	-0,27	-0,46	-0,30	-0,46
Cr/III (mg/kg)		0,01	-0,01	0,15	0,11	1,00	-0,21	0,01	0,22	0,09	0,19	0,03	<b>0,82</b>	-0,20	0,19	0,31	0,26
Zn/III (mg/kg)		0,42	0,18	-0,22	-0,07	-0,21	1,00	0,36	0,06	-0,04	-0,26	-0,01	-0,19	<b>0,85</b>	0,05	-0,14	-0,11
Pb/IV (mg/kg)		0,43	-0,30	0,23	<b>-0,71</b>	0,01	0,36	1,00	0,23	-0,20	0,02	-0,18	0,20	0,48	<b>0,56</b>	0,55	0,39
Ni/IV (mg/kg)		<b>0,71</b>	-0,39	0,42	0,00	0,22	0,06	0,23	1,00	0,12	0,47	0,42	0,17	0,02	-0,34	0,49	0,06
Mn/IV (mg/kg)		-0,01	0,29	-0,38	<b>0,64</b>	0,09	-0,04	-0,20	0,12	1,00	-0,41	<b>0,87</b>	-0,20	-0,07	0,05	-0,21	0,13
Cu/IV (mg/kg)		0,16	<b>-0,56</b>	<b>0,86</b>	-0,18	0,19	-0,26	0,02	0,47	-0,41	1,00	-0,13	0,33	-0,06	-0,45	0,29	-0,09
Fe/IV (mg/kg)		0,23	0,01	-0,31	0,52	0,03	-0,01	-0,18	0,42	<b>0,87</b>	-0,13	1,00	-0,12	-0,10	-0,29	-0,20	0,26
Cr/IV (mg/kg)		0,05	-0,15	0,06	-0,34	<b>0,82</b>	-0,19	0,20	0,17	-0,20	0,33	-0,12	1,00	-0,15	0,21	0,29	<b>0,60</b>
Zn/IV (mg/kg)		0,23	-0,05	-0,11	-0,27	-0,20	<b>0,85</b>	0,48	0,02	-0,07	-0,06	-0,10	-0,15	1,00	0,28	-0,13	-0,09
Pb/V (mg/kg)		-0,21	0,15	-0,17	-0,46	0,19	0,05	<b>0,56</b>	-0,34	0,05	-0,45	-0,29	0,21	0,28	1,00	0,24	0,32
Ni/V (mg/kg)		<b>0,61</b>	0,00	<b>0,76</b>	-0,30	0,31	-0,14	0,55	0,49	-0,21	0,29	-0,20	0,29	-0,13	0,24	1,00	0,18
Mn/V (mg/kg)		0,21	-0,03	-0,28	-0,46	0,26	-0,11	0,39	0,06	0,13	-0,09	0,26	<b>0,60</b>	-0,09	0,32	0,18	1,00
Cu/V (mg/kg)		0,52	-0,09	<b>0,93</b>	-0,19	0,20	-0,18	0,41	0,46	-0,33	0,46	-0,30	0,12	-0,14	0,04	<b>0,93</b>	-0,11
Fe/V (mg/kg)		0,26	0,15	0,45	-0,33	0,09	-0,34	0,21	0,05	-0,48	0,03	-0,46	0,23	-0,51	0,08	<b>0,67</b>	0,21
Cr/V (mg/kg)		-0,18	<b>-0,57</b>	0,21	-0,29	<b>0,61</b>	<b>-0,69</b>	0,04	0,26	-0,16	0,54	-0,01	<b>0,73</b>	-0,50	0,03	0,26	0,40
Zn/V (mg/kg)		0,45	-0,28	-0,06	-0,25	-0,20	<b>0,85</b>	0,42	0,30	-0,27	0,02	-0,09	-0,13	<b>0,73</b>	-0,12	-0,08	-0,19
Pb/total (mg/kg)		-0,00	0,01	-0,05	<b>-0,60</b>	0,15	0,17	<b>0,78</b>	-0,17	-0,04	-0,33	-0,29	0,23	0,38	<b>0,96</b>	0,38	0,38
Ni/total (mg/kg)		<b>0,86</b>	-0,00	<b>0,68</b>	-0,25	0,23	0,09	<b>0,56</b>	<b>0,69</b>	-0,13	0,28	-0,00	0,24	0,02	0,05	<b>0,93</b>	0,23
Mn/total (mg/kg)		0,03	<b>0,94</b>	-0,33	0,46	-0,06	0,10	-0,33	-0,33	0,51	<b>-0,60</b>	0,27	-0,16	-0,12	0,13	-0,10	0,16
Cu/total (mg/kg)		0,47	-0,20	<b>0,98</b>	-0,17	0,20	-0,22	0,32	0,49	-0,39	<b>0,65</b>	-0,31	0,14	-0,13	-0,10	<b>0,84</b>	-0,17
Fe/total (mg/kg)		0,26	0,40	0,36	0,33	0,16	-0,40	-0,23	0,14	0,04	-0,10	0,01	0,02	<b>-0,71</b>	-0,23	0,49	0,01
Cr/total (mg/kg)		-0,02	-0,25	0,14	-0,22	<b>0,90</b>	-0,37	0,12	0,23	-0,11	0,38	-0,06	<b>0,96</b>	-0,29	0,18	0,33	0,48
Zn/total (mg/kg)		0,46	-0,10	-0,13	-0,19	-0,21	<b>0,95</b>	0,42	0,21	-0,17	-0,09	-0,05	-0,16	<b>0,82</b>	-0,04	-0,10	-0,15



Tablica P1c: Rezultati korelacijske analize za lokaciju Vlašić.

Variable	Cu/V (mg/kg)	Fe/V (mg/kg)	Cr/V (mg/kg)	Zn/V (mg/kg)	Pb/total (mg/kg)	Ni/total (mg/kg)	Mn/total (mg/kg)	Cu/total (mg/kg)	Fe/total (mg/kg)	Cr/total (mg/kg)	Zn/total (mg/kg)
Dubina (cm)	-0,42	0,17	0,23	-0,08	-0,12	-0,42	-0,20	-0,41	0,01	0,10	-0,14
pH <sub>H2O</sub>	0,27	0,04	-0,02	0,29	-0,12	0,46	0,13	0,24	0,32	0,36	0,31
pH <sub>KCl</sub>	0,18	0,05	-0,12	0,23	-0,15	0,36	0,25	0,13	0,38	0,28	0,28
vлага (%)	-0,03	0,07	0,47	0,02	-0,29	-0,07	-0,57	0,09	-0,15	0,15	-0,10
Pb/I (mg/kg)											
Ni/I (mg/kg)	0,09	-0,02	0,60	0,12	0,55	0,13	-0,57	0,09	-0,43	0,53	0,01
Mn/I (mg/kg)	-0,21	0,13	0,20	-0,19	-0,07	-0,25	-0,23	-0,19	-0,03	-0,06	-0,24
Cu/I (mg/kg)	0,28	0,30	0,41	-0,24	0,40	-0,11	-0,41	0,30	-0,09	0,34	-0,31
Fe/I (mg/kg)	-0,04	0,33	0,49	-0,15	0,21	0,04	-0,16	-0,06	0,11	0,58	-0,17
Cr/I (mg/kg)											
Zn/I (mg/kg)	0,24	0,63	-0,17	-0,02	0,48	0,19	0,14	0,08	0,39	-0,09	0,02
Pb/II (mg/kg)											
Ni/II (mg/kg)	0,33	0,31	0,20	0,30	0,21	0,75	0,04	0,28	0,19	0,48	0,31
Mn/II (mg/kg)	-0,33	-0,09	0,27	-0,13	-0,26	-0,30	-0,28	-0,24	-0,20	-0,11	-0,21
Cu/II (mg/kg)	0,66	0,13	0,33	0,20	-0,18	0,45	-0,57	0,81	-0,03	0,31	0,10
Fe/II (mg/kg)	-0,44	-0,33	0,18	0,01	0,07	-0,23	-0,14	-0,43	-0,34	-0,02	-0,01
Cr/II (mg/kg)	0,31	0,33	0,45	0,08	0,56	0,48	-0,08	0,24	0,06	0,79	0,08
Zn/II (mg/kg)	-0,20	-0,36	-0,64	0,83	0,11	0,17	0,13	-0,24	-0,35	-0,34	0,93
Pb/III (mg/kg)											
Ni/III (mg/kg)	0,52	0,26	-0,18	0,45	-0,00	0,86	0,03	0,47	0,26	-0,02	0,46
Mn/III (mg/kg)	-0,09	0,15	-0,57	-0,28	0,01	-0,00	0,94	-0,20	0,40	-0,25	-0,10
Cu/III (mg/kg)	0,93	0,45	0,21	-0,06	-0,05	0,68	-0,33	0,98	0,36	0,14	-0,13
Fe/III (mg/kg)	-0,19	-0,33	-0,29	-0,25	-0,60	-0,25	0,46	-0,17	0,33	-0,22	-0,19
Cr/III (mg/kg)	0,20	0,09	0,61	-0,20	0,15	0,23	-0,06	0,20	0,16	0,90	-0,21
Zn/III (mg/kg)	-0,18	-0,34	-0,69	0,85	0,17	0,09	0,10	-0,22	-0,40	-0,37	0,95
Pb/IV (mg/kg)	0,41	0,21	0,04	0,42	0,78	0,56	-0,33	0,32	-0,23	0,12	0,42
Ni/IV (mg/kg)	0,46	0,05	0,26	0,30	-0,17	0,69	-0,33	0,49	0,14	0,23	0,21
Mn/IV (mg/kg)	-0,33	-0,48	-0,16	-0,27	-0,04	-0,13	0,51	-0,39	0,04	-0,11	-0,17
Cu/IV (mg/kg)	0,46	0,03	0,54	0,02	-0,33	0,28	-0,60	0,65	-0,10	0,38	-0,09
Fe/IV (mg/kg)	-0,30	-0,46	-0,01	-0,09	-0,29	-0,00	0,27	-0,31	0,01	-0,06	-0,05
Cr/IV (mg/kg)	0,12	0,23	0,73	-0,13	0,23	0,24	-0,16	0,14	0,02	0,96	-0,16
Zn/IV (mg/kg)	-0,14	-0,51	-0,50	0,73	0,38	0,02	-0,12	-0,13	-0,71	-0,29	0,82
Pb/V (mg/kg)	0,04	0,08	0,03	-0,12	0,96	0,05	0,13	-0,10	-0,23	0,18	-0,04
Ni/V (mg/kg)	0,93	0,67	0,26	-0,08	0,38	0,93	-0,10	0,84	0,49	0,33	-0,10
Mn/V (mg/kg)	-0,11	0,21	0,40	-0,19	0,38	0,23	0,16	-0,17	0,01	0,48	-0,15
Cu/V (mg/kg)	1,00	0,62	0,21	-0,06	0,18	0,84	-0,24	0,97	0,49	0,19	-0,12
Fe/V (mg/kg)	0,62	1,00	0,20	-0,29	0,13	0,54	0,05	0,52	0,77	0,21	-0,33
Cr/V (mg/kg)	0,21	0,20	1,00	-0,39	0,04	0,12	-0,50	0,28	0,05	0,85	-0,53
Zn/V (mg/kg)	-0,06	-0,29	-0,39	1,00	0,06	0,16	-0,39	-0,05	-0,47	-0,24	0,97
Pb/total (mg/kg)	0,18	0,13	0,04	0,06	1,00	0,24	-0,02	0,04	-0,26	0,18	0,12
Ni/total (mg/kg)	0,84	0,54	0,12	0,16	0,24	1,00	-0,08	0,76	0,42	0,24	0,14
Mn/total (mg/kg)	-0,24	0,05	-0,50	-0,39	-0,02	-0,08	1,00	-0,35	0,37	-0,25	-0,20
Cu/total (mg/kg)	0,97	0,52	0,28	-0,05	0,04	0,76	-0,35	1,00	0,39	0,22	-0,12
Fe/total (mg/kg)	0,49	0,77	0,05	-0,47	-0,26	0,42	0,37	0,39	1,00	0,08	-0,47
Cr/total (mg/kg)	0,19	0,21	0,85	-0,24	0,18	0,24	-0,25	0,22	0,08	1,00	-0,30
Zn/total (mg/kg)	-0,12	-0,33	-0,53	0,97	0,12	0,14	-0,20	-0,12	-0,47	-0,30	1,00

Tablica P2a: Rezultati korelacijske analize za lokaciju Sveta Barbara.

Variable	Correlations (podaci-za-korelaciju-svi)														
	Marked correlations are significant at $p < .05000$														
Variable	N=3 (Casewise deletion of missing data)														
	Dubina (cm)	pH <sub>H2O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	vлага (%)	Pb/I (mg/kg)	Ni/I (mg/kg)	Mn/I (mg/kg)	Cu/I (mg/kg)	Fe/I (mg/kg)	Cr/I (mg/kg)	Zn/I (mg/kg)	Pb/II (mg/kg)	Ni/II (mg/kg)	Mn/II (mg/kg)	Cu/II (mg/kg)
Dubina (cm)	1,00	-0,87	-0,2	-0,70		-0,23	-0,15	-0,93	-0,72		0,2		-0,44	-0,3	-0,77
pH <sub>H2O</sub>	-0,87	1,00	0,7	0,25		-0,28	0,62	0,99	0,97				0,83	0,7	0,98
pH <sub>KCl</sub>	-0,25	0,69	1,0	-0,52		-0,89	0,99	0,60	0,86		-1,0		0,98	1,0	0,81
vлага (%)	-0,70	0,25	-0,5	1,00		0,86	-0,61	0,37	-0,01		0,5		-0,34	-0,5	0,08
Pb/I (mg/kg)					1,00										
Ni/I (mg/kg)	-0,23	-0,28	-0,9	0,86		1,00	-0,93	-0,16	-0,52		0,9		-0,77	-0,9	-0,45
Mn/I (mg/kg)	-0,15	0,62	1,0	-0,61		-0,93	1,00	0,51	0,80		-1,0		0,95	1,0	0,75
Cu/I (mg/kg)	-0,93	0,99	0,6	0,37		-0,16	0,51	1,00	0,93		-0,6		0,75	0,6	0,95
Fe/I (mg/kg)	-0,72	0,97	0,9	-0,01		-0,52	0,80	0,93	1,00		-0,8		0,94	0,9	1,00
Cr/I (mg/kg)										1,00					
Zn/I (mg/kg)	0,24	-0,89	-1,0	0,53		0,89	-1,00	-0,59	-0,85		1,0		-0,98	-1,0	-0,80
Pb/II (mg/kg)												1,00			
Ni/II (mg/kg)	-0,44	0,83	1,0	-0,34		-0,77	0,95	0,75	0,94		-1,0		1,00	1,0	0,91
Mn/II (mg/kg)	-0,25	0,70	1,0	-0,52		-0,88	0,99	0,60	0,86		-1,0		0,98	1,0	0,81
Cu/II (mg/kg)	-0,77	0,98	0,8	0,08		-0,45	0,75	0,95	1,00		-0,8		0,91	0,8	1,00
Fe/II (mg/kg)	-0,66	0,21	-0,6	1,00		0,88	-0,64	0,33	-0,05		0,6		-0,38	-0,6	0,03
Cr/II (mg/kg)	-0,69	0,24	-0,5	1,00		0,87	-0,62	0,36	-0,02		0,5		-0,35	-0,5	0,06
Zn/II (mg/kg)	-0,87	0,51	-0,3	0,96		0,88	-0,36	0,62	0,28		0,3		-0,06	-0,3	0,35
Pb/III (mg/kg)															
Ni/III (mg/kg)	-0,92	0,62	-0,1	0,92		0,58	-0,24	0,71	0,39		0,1		0,07	-0,1	0,47
Mn/III (mg/kg)	-0,71	0,97	0,9	-0,01		-0,52	0,80	0,93	1,00		-0,9		0,94	0,9	1,00
Cu/III (mg/kg)	-0,70	0,26	-0,5	1,00		0,85	-0,60	0,38	0,00		0,5		-0,33	-0,5	0,08
Fe/III (mg/kg)	-0,70	0,26	-0,5	1,00		0,85	-0,60	0,38	0,01		0,5		-0,33	-0,5	0,09
Cr/III (mg/kg)	-0,72	0,29	-0,5	1,00		0,84	-0,58	0,40	0,03		0,5		-0,30	-0,5	0,11
Zn/III (mg/kg)	-0,74	0,32	-0,5	1,00		0,82	-0,55	0,43	0,06		0,5		-0,27	-0,5	0,14
Pb/IV (mg/kg)	-0,25	-0,26	-0,9	0,87		1,00	-0,92	-0,14	-0,50		0,9		-0,76	-0,9	-0,43
Ni/IV (mg/kg)	-0,72	0,29	-0,5	1,00		0,84	-0,58	0,40	0,03		0,5		-0,30	-0,5	0,11
Mn/IV (mg/kg)	-0,81	0,99	0,8	0,14		-0,39	0,70	0,97	0,99		-0,8		0,88	0,8	1,00
Cu/IV (mg/kg)	-0,99	0,93	0,4	0,59		0,09	0,28	0,97	0,80		-0,4		0,56	0,4	0,85
Fe/IV (mg/kg)	-0,73	0,30	-0,5	1,00		0,83	-0,56	0,42	0,05		0,5		-0,28	-0,5	0,13
Cr/IV (mg/kg)	-0,72	0,29	-0,5	1,00		0,84	-0,58	0,40	0,03		0,5		-0,30	-0,5	0,11
Zn/IV (mg/kg)	-0,73	0,30	-0,5	1,00		0,83	-0,57	0,42	0,04		0,5		-0,29	-0,5	0,12
Pb/V (mg/kg)	-0,59	0,12	-0,6	0,99		0,92	-0,71	0,24	-0,14		0,6		-0,46	-0,6	-0,06
Ni/V (mg/kg)	-0,71	0,27	-0,5	1,00		0,85	-0,59	0,39	0,02		0,5		-0,32	-0,5	0,10
Mn/V (mg/kg)	-1,00	0,90	0,3	0,65		0,17	0,21	0,95	0,76		-0,3		0,50	0,3	0,81
Cu/V (mg/kg)	-0,67	0,21	-0,6	1,00		0,88	-0,64	0,34	-0,04		0,6		-0,37	-0,6	0,04
Fe/V (mg/kg)	-0,66	0,95	0,9	-0,08		-0,58	0,84	0,90	1,00		-0,9		0,96	0,9	0,99
Cr/V (mg/kg)	-0,92	0,61	-0,2	0,92		0,59	-0,25	0,70	0,38		0,2		0,05	-0,1	0,46
Zn/V (mg/kg)	-0,70	0,26	-0,5	1,00		0,86	-0,60	0,38	0,00		0,5		-0,33	-0,5	0,08
Pb/total (mg/kg)	-0,44	-0,06	-0,8	0,95		0,98	-0,82	0,07	-0,31		0,8		-0,61	-0,8	-0,24
Ni/total (mg/kg)	-0,85	0,48	-0,3	0,97		0,71	-0,40	0,58	0,24		0,3		-0,10	-0,3	0,31
Mn/total (mg/kg)	-0,72	0,97	0,9	-0,00		-0,52	0,80	0,93	1,00		-0,8		0,94	0,9	1,00
Cu/total (mg/kg)	-0,72	0,28	-0,5	1,00		0,84	-0,58	0,40	0,03		0,5		-0,31	-0,5	0,11
Fe/total (mg/kg)	-0,79	0,99	0,8	0,11		-0,41	0,72	0,96	0,99		-0,8		0,90	0,8	1,00
Cr/total (mg/kg)	-0,88	0,52	-0,3	0,96		0,67	-0,35	0,63	0,29		0,3		-0,05	-0,2	0,36
Zn/total (mg/kg)	-0,72	0,29	-0,5	1,00		0,84	-0,58	0,41	0,04		0,5		-0,30	-0,5	0,12

Tablica P2b: Rezultati korelacijske analize za lokaciju Sveta Barbara.

	Correlations (podaci-za-korelaciju-svi)															
	Marked correlations are significant at p < ,05000															
	N=3 (Casewise deletion of missing data)															
Variable	Zn/II (mg/kg)	Pb/III (mg/kg)	Ni/III (mg/kg)	Mn/III (mg/kg)	Cu/III (mg/kg)	Fe/III (mg/kg)	Cr/III (mg/kg)	Zn/III (mg/kg)	Pb/IV (mg/kg)	Ni/IV (mg/kg)	Mn/IV (mg/kg)	Cu/IV (mg/kg)	Fe/IV (mg/kg)	Cr/IV (mg/kg)	Zn/IV (mg/kg)	Pb/V (mg/kg)
Dubina (cm)	-0,87		-0,92	-0,71	-0,70	-0,70	-0,72	-0,74	-0,25	-0,72	-0,81	-0,99	-0,73	-0,72	-0,73	-0,59
pH H2O	0,51		0,62	0,97	0,26	0,26	0,29	0,32	-0,26	0,29	0,99	0,93	0,30	0,29	0,30	0,12
pH KCl	-0,26		-0,14	0,86	-0,51	-0,51	-0,49	-0,46	-0,88	-0,49	0,77	0,38	-0,47	-0,49	-0,48	-0,63
vlaga (%)	0,96		0,92	-0,01	1,00	1,00	1,00	1,00	0,87	1,00	0,14	0,59	1,00	1,00	1,00	0,99
Pb/I (mg/kg)																
Ni/I (mg/kg)	0,68		0,58	-0,52	0,85	0,85	0,84	0,82	1,00	0,84	-0,39	0,09	0,83	0,84	0,83	0,92
Mn/I (mg/kg)	-0,36		-0,24	0,80	-0,60	-0,60	-0,58	-0,55	-0,92	-0,58	0,70	0,28	-0,56	-0,58	-0,57	-0,71
Cu/I (mg/kg)	0,62		0,71	0,93	0,38	0,38	0,40	0,43	-0,14	0,40	0,97	0,97	0,42	0,40	0,42	0,24
Fe/I (mg/kg)	0,28		0,39	1,00	0,00	0,01	0,03	0,06	-0,50	0,03	0,99	0,80	0,05	0,03	0,04	-0,14
Cr/I (mg/kg)																
Zn/I (mg/kg)	0,27		0,15	-0,85	0,52	0,52	0,50	0,47	0,88	0,50	-0,76	-0,37	0,48	0,50	0,49	0,64
Pb/II (mg/kg)																
Ni/II (mg/kg)	-0,06		0,07	0,94	-0,33	-0,33	-0,30	-0,27	-0,76	-0,30	0,88	0,56	-0,28	-0,30	-0,29	-0,46
Mn/II (mg/kg)	-0,26		-0,13	0,86	-0,51	-0,51	-0,49	-0,46	-0,87	-0,49	0,77	0,38	-0,47	-0,49	-0,48	-0,63
Cu/II (mg/kg)	0,35		0,47	1,00	0,08	0,09	0,11	0,14	-0,43	0,11	1,00	0,85	0,13	0,11	0,12	-0,06
Fe/II (mg/kg)	0,95		0,90	-0,05	1,00	1,00	1,00	0,99	0,89	1,00	0,10	0,55	0,99	1,00	1,00	1,00
Cr/II (mg/kg)	0,96		0,91	-0,02	1,00	1,00	1,00	1,00	0,88	1,00	0,13	0,58	1,00	1,00	1,00	0,99
Zn/II (mg/kg)	1,00		0,99	0,27	0,96	0,96	0,97	0,98	0,69	0,97	0,42	0,79	0,97	0,97	0,97	0,91
Pb/III (mg/kg)		1,00														
Ni/III (mg/kg)	0,99		1,00	0,39	0,92	0,92	0,93	0,94	0,60	0,93	0,52	0,86	0,94	0,93	0,94	0,85
Mn/III (mg/kg)	0,27		0,39	1,00	0,00	0,01	0,03	0,06	-0,50	0,03	0,99	0,80	0,05	0,03	0,04	-0,14
Cu/III (mg/kg)	0,96		0,92	0,00	1,00	1,00	1,00	0,86	1,00	0,15	0,60	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99
Fe/III (mg/kg)	0,96		0,92	0,01	1,00	1,00	1,00	0,86	1,00	0,15	0,60	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99
Cr/III (mg/kg)	0,97		0,93	0,03	1,00	1,00	1,00	0,85	1,00	0,18	0,62	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99
Zn/III (mg/kg)	0,98		0,94	0,06	1,00	1,00	1,00	0,83	1,00	0,21	0,65	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98
Pb/IV (mg/kg)	0,69		0,60	-0,50	0,86	0,86	0,85	0,83	1,00	0,85	-0,37	0,12	0,84	0,85	0,84	0,93
Ni/IV (mg/kg)	0,97		0,93	0,03	1,00	1,00	1,00	0,85	1,00	0,18	0,62	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99
Mn/IV (mg/kg)	0,42		0,52	0,99	0,15	0,15	0,18	0,21	-0,37	0,18	1,00	0,88	0,20	0,18	0,19	0,01
Cu/IV (mg/kg)	0,79		0,86	0,80	0,60	0,60	0,62	0,65	0,12	0,62	0,88	1,00	0,64	0,62	0,63	0,48
Fe/IV (mg/kg)	0,97		0,94	0,05	1,00	1,00	1,00	0,84	1,00	0,20	0,64	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98
Cr/IV (mg/kg)	0,97		0,93	0,03	1,00	1,00	1,00	0,85	1,00	0,18	0,62	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99
Zn/IV (mg/kg)	0,97		0,94	0,04	1,00	1,00	1,00	0,84	1,00	0,19	0,63	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98
Pb/V (mg/kg)	0,91		0,85	-0,14	0,99	0,99	0,99	0,98	0,93	0,99	0,01	0,48	0,98	0,99	0,98	1,00
Ni/V (mg/kg)	0,97		0,93	0,01	1,00	1,00	1,00	0,86	1,00	0,16	0,61	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99
Mn/V (mg/kg)	0,84		0,90	0,76	0,65	0,66	0,67	0,70	0,19	0,67	0,85	1,00	0,69	0,67	0,68	0,54
Cu/V (mg/kg)	0,95		0,90	-0,05	1,00	1,00	1,00	0,99	0,89	1,00	0,10	0,56	1,00	1,00	1,00	1,00
Fe/V (mg/kg)	0,21		0,33	1,00	-0,07	-0,06	-0,04	-0,01	-0,56	-0,04	0,98	0,76	-0,02	-0,04	-0,03	-0,21
Cr/V (mg/kg)	0,99		1,00	0,38	0,92	0,93	0,93	0,95	0,61	0,93	0,52	0,86	0,94	0,93	0,94	0,86
Zn/V (mg/kg)	0,96		0,92	-0,00	1,00	1,00	1,00	0,87	1,00	0,15	0,60	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99
Pb/total (mg/kg)	0,82		0,75	-0,32	0,95	0,95	0,94	0,93	0,98	0,94	-0,17	0,31	0,93	0,94	0,93	0,98
Ni/total (mg/kg)	1,00		0,99	0,23	0,97	0,97	0,98	0,98	0,73	0,98	0,38	0,77	0,98	0,98	0,98	0,93
Mn/total (mg/kg)	0,28		0,40	1,00	0,01	0,01	0,03	0,07	-0,50	0,03	0,99	0,80	0,05	0,03	0,05	-0,14
Cu/total (mg/kg)	0,97		0,93	0,03	1,00	1,00	1,00	0,85	1,00	0,18	0,62	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99
Fe/total (mg/kg)	0,39		0,50	0,99	0,12	0,12	0,15	0,18	-0,39	0,15	1,00	0,87	0,17	0,15	0,16	-0,02
Cr/total (mg/kg)	1,00		0,99	0,28	0,96	0,96	0,97	0,97	0,69	0,97	0,42	0,80	0,97	0,97	0,97	0,91
Zn/total (mg/kg)	0,97		0,93	0,03	1,00	1,00	1,00	0,85	1,00	0,18	0,62	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98

Tablica P2c: Rezultati korelacijske analize za lokaciju Sveta Barbara.

Correlations (podaci-za-korelaciju-svi)													
Marked correlations are significant at $p < .05000$													
N=3 (Casewise deletion of missing data)													
Variable	Ni/V (mg/kg)	Mn/V (mg/kg)	Cu/V (mg/kg)	Fe/V (mg/kg)	Cr/V (mg/kg)	Zn/V (mg/kg)	Pb/total (mg/kg)	Ni/total (mg/kg)	Mn/total (mg/kg)	Cu/total (mg/kg)	Fe/total (mg/kg)	Cr/total (mg/kg)	Zn/total (mg/kg)
Dubina (cm)	-0,71	<b>-1,00</b>	-0,67	-0,66	-0,92	-0,70	-0,44	-0,85	-0,72	-0,72	-0,79	-0,88	-0,72
pH <sub>H2O</sub>	0,27	0,90	0,21	0,95	0,61	0,26	-0,06	0,48	0,97	0,28	0,99	0,52	0,29
pH <sub>KCl</sub>	-0,50	0,31	-0,56	0,89	-0,15	-0,52	-0,76	-0,30	0,85	-0,49	0,79	-0,25	-0,49
vлага (%)	<b>1,00</b>	0,65	<b>1,00</b>	-0,08	0,92	<b>1,00</b>	0,95	0,97	-0,00	<b>1,00</b>	0,11	0,96	<b>1,00</b>
Pb/I (mg/kg)													
Ni/I (mg/kg)	0,85	0,17	0,88	-0,58	0,59	0,86	0,98	0,71	-0,52	0,84	-0,41	0,67	0,84
Mn/I (mg/kg)	-0,59	0,21	-0,64	0,84	-0,25	-0,60	-0,82	-0,40	0,80	-0,58	0,72	-0,35	-0,58
Cu/I (mg/kg)	0,39	0,95	0,34	0,90	0,70	0,38	0,07	0,58	0,93	0,40	0,96	0,63	0,41
Fe/I (mg/kg)	0,02	0,76	-0,04	<b>1,00</b>	0,38	0,00	-0,31	0,24	<b>1,00</b>	0,03	0,99	0,29	0,04
Cr/I (mg/kg)													
Zn/I (mg/kg)	0,51	-0,30	0,56	-0,88	0,16	0,53	0,77	0,31	-0,85	0,50	-0,78	0,26	0,50
Pb/II (mg/kg)													
Ni/II (mg/kg)	-0,32	0,50	-0,37	0,96	0,05	-0,33	-0,61	-0,10	0,94	-0,31	0,90	-0,05	-0,30
Mn/II (mg/kg)	-0,50	0,32	-0,55	0,89	-0,14	-0,51	-0,76	-0,30	0,86	-0,49	0,79	-0,25	-0,48
Cu/II (mg/kg)	0,10	0,81	0,04	0,99	0,46	0,08	-0,24	0,31	1,00	0,11	<b>1,00</b>	0,36	0,12
Fe/II (mg/kg)	<b>1,00</b>	0,61	<b>1,00</b>	-0,12	0,90	<b>1,00</b>	0,96	0,96	-0,05	1,00	0,07	0,94	1,00
Cr/II (mg/kg)	<b>1,00</b>	0,64	<b>1,00</b>	-0,09	0,92	<b>1,00</b>	0,96	0,97	-0,02	<b>1,00</b>	0,10	0,95	<b>1,00</b>
Zn/II (mg/kg)	0,97	0,84	0,95	0,21	0,99	0,96	0,82	<b>1,00</b>	0,28	0,97	0,39	<b>1,00</b>	0,97
Pb/III (mg/kg)													
Ni/III (mg/kg)	0,93	0,90	0,90	0,33	<b>1,00</b>	0,92	0,75	0,99	0,40	0,93	0,50	0,99	0,93
Mn/III (mg/kg)	0,01	0,76	-0,05	<b>1,00</b>	0,38	-0,00	-0,32	0,23	<b>1,00</b>	0,03	0,99	0,28	0,03
Cu/III (mg/kg)	<b>1,00</b>	0,65	<b>1,00</b>	-0,07	0,92	<b>1,00</b>	0,95	0,97	0,01	<b>1,00</b>	0,12	0,96	<b>1,00</b>
Fe/III (mg/kg)	<b>1,00</b>	0,66	<b>1,00</b>	-0,06	0,93	<b>1,00</b>	0,95	0,97	0,01	<b>1,00</b>	0,12	0,96	<b>1,00</b>
Cr/III (mg/kg)	<b>1,00</b>	0,67	<b>1,00</b>	-0,04	0,93	<b>1,00</b>	0,94	0,98	0,03	<b>1,00</b>	0,15	0,97	<b>1,00</b>
Zn/III (mg/kg)	<b>1,00</b>	0,70	0,99	-0,01	0,95	<b>1,00</b>	0,93	0,98	0,07	<b>1,00</b>	0,18	0,97	<b>1,00</b>
Pb/IV (mg/kg)	0,86	0,19	0,89	-0,56	0,61	0,87	0,98	0,73	-0,50	0,85	-0,39	0,69	0,85
Ni/IV (mg/kg)	<b>1,00</b>	0,67	<b>1,00</b>	-0,04	0,93	<b>1,00</b>	0,94	0,98	0,03	<b>1,00</b>	0,15	0,97	<b>1,00</b>
Mn/IV (mg/kg)	0,16	0,85	0,10	0,98	0,52	0,15	-0,17	0,38	0,99	0,18	<b>1,00</b>	0,42	0,18
Cu/IV (mg/kg)	0,61	<b>1,00</b>	0,56	0,76	0,86	0,60	0,31	0,77	0,80	0,62	0,87	0,80	0,62
Fe/IV (mg/kg)	<b>1,00</b>	0,69	1,00	-0,02	0,94	<b>1,00</b>	0,93	0,98	0,05	<b>1,00</b>	0,17	0,97	<b>1,00</b>
Cr/IV (mg/kg)	<b>1,00</b>	0,67	<b>1,00</b>	-0,04	0,93	<b>1,00</b>	0,94	0,98	0,03	<b>1,00</b>	0,15	0,97	<b>1,00</b>
Zn/IV (mg/kg)	<b>1,00</b>	0,68	1,00	-0,03	0,94	<b>1,00</b>	0,93	0,98	0,05	<b>1,00</b>	0,16	0,97	<b>1,00</b>
Pb/V (mg/kg)	0,99	0,54	1,00	-0,21	0,86	0,99	0,98	0,93	-0,14	0,99	-0,02	0,91	0,98
Ni/V (mg/kg)	1,00	0,66	<b>1,00</b>	-0,05	0,93	<b>1,00</b>	0,94	0,98	0,02	<b>1,00</b>	0,13	0,96	<b>1,00</b>
Mn/V (mg/kg)	0,66	1,00	0,62	0,71	0,89	0,65	0,38	0,81	0,76	0,67	0,83	0,84	0,68
Cu/V (mg/kg)	<b>1,00</b>	0,62	1,00	-0,11	0,91	<b>1,00</b>	0,96	0,96	-0,04	<b>1,00</b>	0,07	0,94	<b>1,00</b>
Fe/V (mg/kg)	-0,05	0,71	-0,11	1,00	0,32	-0,07	-0,38	0,17	<b>1,00</b>	-0,04	0,98	0,22	-0,04
Cr/V (mg/kg)	0,93	0,89	0,91	0,32	1,00	0,92	0,76	0,99	0,39	0,93	0,49	0,99	0,94
Zn/V (mg/kg)	<b>1,00</b>	0,65	<b>1,00</b>	-0,07	0,92	1,00	0,95	0,97	0,00	<b>1,00</b>	0,12	0,96	<b>1,00</b>
Pb/total (mg/kg)	0,94	0,38	0,96	-0,38	0,76	0,95	1,00	0,85	-0,31	0,94	-0,20	0,82	0,94
Ni/total (mg/kg)	0,98	0,81	0,96	0,17	0,99	0,97	0,85	1,00	0,24	0,98	0,35	<b>1,00</b>	0,98
Mn/total (mg/kg)	0,02	0,76	-0,04	<b>1,00</b>	0,39	0,00	-0,31	0,24	1,00	0,03	0,99	0,29	0,04
Cu/total (mg/kg)	<b>1,00</b>	0,67	<b>1,00</b>	-0,04	0,93	<b>1,00</b>	0,94	0,98	0,03	1,00	0,15	0,97	<b>1,00</b>
Fe/total (mg/kg)	0,13	0,83	0,07	0,98	0,49	0,12	-0,20	0,35	0,99	0,15	1,00	0,40	0,15
Cr/total (mg/kg)	0,96	0,84	0,94	0,22	0,99	0,96	0,82	<b>1,00</b>	0,29	0,97	0,40	1,00	0,97
Zn/total (mg/kg)	<b>1,00</b>	0,68	<b>1,00</b>	-0,04	0,94	<b>1,00</b>	0,94	0,98	0,04	<b>1,00</b>	0,15	0,97	1,00

Tablica P3: Masa uzoraka frakcija >2mm, 500μm-2 mm, 125μm-500μm, <125μm.

	<b>&gt; 2 mm</b>	<b>500μm-2 mm</b>	<b>125μm- 500μm</b>	<b>&lt;125μm</b>
<b>KB1</b>	136,19	68,16	30,86	5,83
<b>KB2</b>	728,2	245,16	120,3	41,09
<b>KB3</b>	822,7	213,23	98,17	45,39
<b>KB4</b>	1231,5	214,98	72,32	26,66
<b>KB5</b>	1395	155,08	73,56	31,15
<b>KB6</b>	559,63	111,05	42,26	19,1
<b>KB7</b>	988,7	254,74	110,98	53,87
<b>KB8a</b>	180,74	55,23	24,35	9,65
<b>KB8b</b>	295,11	91,49	38,62	21,02
<b>KB9</b>	1013,4	139,61	81,91	36,45
<b>KB10</b>	644	158,28	75,89	34,42
<b>KB11</b>	1186,7	255,25	121,82	43,8
<b>KB12</b>	824,9	207,77	90,56	41,51
<b>KB13</b>	919,3	254,85	122,53	59,27
<b>KB14a</b>	278,46	183,34	114,17	67,15
<b>KB14b</b>	404,17	141,68	78,03	47,17
<b>KB14c</b>	506,21	160,57	56,17	29,93